

TESIS
DOCTORADO EN CIENCIAS FÍSICAS

**INFLUENCIA DE LA DEFORMACIÓN
PLÁSTICA Y EL MICROALEADO SOBRE LA
PRECIPITACIÓN EN ALEACIONES DE BASE
Al-Cu.**

María Victoria Castro Riglos

Dr. Alfredo J. Tolley
Director

Mgter. María Victoria Castro Riglos
Doctorando

S.C. de Bariloche, Diciembre de 2010

Lista de Abreviaturas.

Muchas de las siglas y/o abreviaturas utilizadas en este trabajo provienen del idioma inglés, cuando este sea el caso se aclarará entre paréntesis:

AAN Análisis por Activación Neutrónica

APT Tomografía Atómica ("Atom Probe Tomography")

bcc Cúbica centrada en el cuerpo ("body centered cubic")

BF Campo Claro ("Bright Field")

CBED Difracción de haz convergente ("Convergent Beam Electron Diffraction")

DF Campo Oscuro ("Dark Field")

EDS Difracción de rayos X ("Electron Diffraction Spectroscopy")

EELS Espectrómetro de pérdida de energía de electrones (Electron Energy Loss Spectrometer)

EN Envejecimiento Natural

fcc Estructura cúbica centrada en las caras ("face centered cubic")

G Energía libre de Gibbs

GP Zonas de Guinier-Preston

GPB Zonas de Guinier-Preston-Bagaryatsky

HRTEM Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (“High Resolution TEM”)

LBL Lawrence Berkeley National Laboratory

PA Pico de Dureza (“Peak Ageing”)

PD Patrón de difracción

PGNAA Análisis por Activación Neutrónica con Gamma Prompt (“Prompt-Gamma Neutron Analysis Activation”)

NCEM National Center for Electron Microscopy

SAD Apertura de selección de área (“Selected Area Diffraction”)

SSSS Solución Sólida Super-saturada

t_e Tiempo de envejecimiento en el PA

TEM Microscopía/Microscopio Electrónica/o de Transmisión (“Transmission Electron Microscopy”)

TH Tratamiento de Homogeneizado

TS Tratamiento de Solubilizado

TT Tratamientos Térmicos de Envejecimiento Artificial

ZA Eje de zona (“Zone Axis”)

Índice general

Resumen.	9
Abstract.	13
 Introducción	 17
1. Introducción	17
1.1. El Aluminio	18
1.2. Las propiedades mecánicas: la dureza	19
1.3. Consideraciones generales del endurecimiento	21
1.4. Métodos de endurecimiento.	22
1.4.1. Endurecimiento por dislocaciones	23
1.4.2. Endurecimiento por precipitación.	23
1.5. Tratamientos térmicos.	24
1.6. Curva de dureza.	26
1.6.1. Nucleación	28
1.7. El Sistema Al-Cu	30
1.8. Adición de Microaleantes	36
1.8.1. Efecto del Sn, Cd e In en la precipitación del Al-Cu . .	36

1.8.2. Efecto de la adición de Si y Ge sobre la precipitación en Al y en Al-Cu	37
1.9. Efecto de la deformación plástica sobre la precipitación en aleaciones de base Al-Cu	39
1.10. Sistemas Al-Cu-Mg y Al-Mg-Si	41
1.11. El Sistema Al-Cu-Mg	41
1.12. El Sistema Al-Mg-Si	45
1.13. Motivación	47
 Desarrollo	 51
 2. Desarrollo experimental.	 51
2.1. Fabricación de las aleaciones	52
2.2. Mediciones de Composición	56
2.3. Tratamientos Térmicos	59
2.4. Ensayos Mecánicos	61
2.5. Mediciones de Dureza	64
2.6. Microscopía Electrónica de Transmisión. Caracterización Microestructural.	66
2.6.1. Preparación de la muestra para TEM	69
2.6.2. Modos de Operación: Imagen-Difracción	71
2.6.3. Difracción. Ley de Bragg. Eje de Zona y condición de 2 Haces. Patrones de difracción.	73
2.6.4. Técnica de Campo Oscuro (o "Dark Field")	84
2.6.5. Simulaciones de los Patrones de Difracción.	86

2.6.6. Técnica de Campo Oscuro aplicada a la identificación de los precipitados θ' y Si-Ge en aleaciones de base Al-Cu.	90
2.6.7. Haz Paralelo y Haz Convergente	98
2.6.8. Métodos de Determinación del Espesor	101
2.6.9. Microanálisis	109
2.6.10. Alta resolución (HRTEM).	111

Resultados 119

3. Al-Si, Al-Ge, Al-Si-Ge. 119

3.1. Adición de microaleantes en Al.	120
3.2. Deformación Previa en Al-Ge y Al-Si-Ge. Grados de Deformación	121
3.3. Microestructura del Al-Ge	122
3.4. Microestructura del Al-Si-Ge	124
3.5. Síntesis de Resultados.	127
3.6. Discusión	128
3.6.1. Adición de Microaleantes:	128
3.6.2. Deformación Plástica:	129
3.6.3. Grados de Deformación:	130

4. El Sistema Al-Cu. 131

4.1. Adición de microaleantes al sistema Al-Cu.	133
4.2. Deformación Previa en Al-Cu y Al-Cu-Si-Ge	133
4.3. Grados de Deformación Previa en Al-Cu y en Al-Cu-Si-Ge .	137

4.4. Evolución de la microestructura en Al-Cu a 160°C con deformación por compresión previa al envejecimiento artificial y sin deformación.	139
4.5. Evolución de la microestructura en Al-Cu-Si-Ge a 160°C con y sin deformación por compresión previa al envejecimiento artificial.	147
4.6. Presencia de Si-Ge ante la deformación.	152
4.7. Microestructura en Al-Cu-Si-Ge con grados mayores de deformación por compresión.	157
4.8. Síntesis de Resultados en Al-Cu y Al-Cu-Si-Ge Comprimido.	164
4.9. Efecto de la deformación plástica en Al-Cu-Si-Ge con envejecimientos a 190°C.	167
4.10. Microestructura de Al-Cu-Si-Ge Traccionado con TT a 190°C.	168
4.11. Precipitación Heterogénea de θ' sobre los precipitados de Si-Ge.	175
4.12. Discusión	181
4.12.1. Adición de Microaleantes	181
4.12.2. Deformación Plástica Previa en Al-Cu y Al-Cu-Si-Ge	184
4.12.3. Grados de Deformación en Al-Cu-Si-Ge	186
4.12.4. Caracterización Microestructural en Al-Cu	186
4.12.5. Caracterización Microestructural en Al-Cu-Si-Ge . .	188
4.12.6. Mecanismo de nucleación heterogénea.	191
5. El Sistema Al-Cu-Mg.	193
5.1. Dureza en Al-Cu-Mg-Si-Ge	194
5.2. Caracterización del Al-Cu-Mg-Si-Ge	195
5.3. Discusión	201

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	7
Conclusiones	205
6. Conclusiones	205
Agradecimientos.	213
Bibliografía.	217
Lista de Publicaciones.	227

Resumen.

Debido a su gran abundancia en la naturaleza, a su bajo costo y su baja densidad el aluminio es un metal ampliamente utilizado tanto con fines tecnológicos y estructurales como también comerciales. Sin embargo, el Al no posee por sí mismo las condiciones necesarias de dureza para la mayoría de dichas aplicaciones.

Por ello, en las últimas décadas se han desarrollado diversos métodos a través de los cuales la dureza se puede optimizar. Dos de ellos son el agregado de aleantes y microaleantes; y la aplicación de una deformación plástica previa a los tratamientos térmicos de envejecimiento.

En el presente trabajo, el principal objetivo fue estudiar el efecto combinado de estos dos métodos en un sistema que ya ha sido ampliamente estudiado: Al-Cu. Los elementos microaleados fueron Si y Ge, en iguales proporciones (0,5 at. % de cada uno).

Se estudió la evolución de la dureza y la microestructura en Al-Cu microaleado con Si y Ge, con y sin deformación plástica previa al tratamiento térmico de envejecimiento. Se variaron el grado de deformación y la temperatura del tratamiento térmico de envejecimiento (160°C y 190°C).

Con el objetivo de comprender mejor las observaciones hechas en Al-Cu-Si-Ge, se estudiaron también sistemas más simples (Al-Ge, Al-Si y Al-Si-Ge).

La evolución de la dureza ante la deformación plástica previa se vinculó con la microestructura mediante la caracterización llevada a cabo por microscopía electrónica de transmisión.

En este sentido, y con el fin de poder realizar mediciones cuantitativas de densidades de defectos, se implementó también un nuevo método para la determinación del espesor local de una lámina delgada.

La deformación plástica previa al envejecimiento se aplicó tanto en compresión como en tracción, pero por cuestiones prácticas la mayor parte de los ensayos se llevó a cabo en compresión.

La combinación de deformación plástica previa y el agregado de microaleantes resultó en una mejor respuesta de la dureza comparando con aplicar cada método por separado.

Se estudió el efecto de aplicar distintos grados de deformación en los sistemas analizados. En este sentido, uno de los resultados más relevantes de este estudio mostró que existe un grado óptimo de deformación previa (cercano al 8 %) para mejorar la dureza del Al-Cu-Si-Ge.

Mediante la caracterización microestructural se determinó que la deformación plástica produce un aumento en la densidad de precipitados de Si-Ge que estimulan la nucleación heterogénea de la fase θ' , la cual es responsable por el mejor comportamiento de la dureza. Además esta precipitación de θ' fue más abundante y desarrollada.

Se caracterizó el mecanismo de nucleación heterogénea de la fase θ' sobre precipitados de Si-Ge.

Como una extensión de este trabajo, se comenzó a estudiar el agregado de los mismos microaleantes (Si y Ge) en el sistema Al-Cu-Mg, obteniéndose resultados muy promisorios con un importante incremento en los valores de dureza alcanzados respecto del sistema Al-Cu-Si-Ge. Esta

mejora estuvo asociada nuevamente a la precipitación de la fase θ' que es estimulada por precipitados muy pequeños de una fase precursora.

Abstract.

Aluminium uses have been widely extended over technologic and commercial applications because of aluminium's low weight and cost, and its high abundance in nature, though, aluminium by itself is not hard enough for many of these applications.

For this reason, some methods have been developed in the last few decades, in order to improve hardness. Two of them are: alloying and microalloying other elements; and the application of plastic deformation prior to ageing heat treatments.

The main goal of the present study was to analyze the combined effects of these two methods on a very well known system: Al-Cu. The chosen elements to be microalloyed were Si and Ge (0.5 at. % each).

The hardness evolution and microstructure was studied in Al-Cu microalloyed with Si and Ge. Also plastic deformation prior to ageing heat treatments was applied under different degrees of deformation. Two temperatures for the ageing treatments were analyzed (160°C y 190°C).

With the aim of a better understanding of the processes involved, the related simpler systems have been also studied (Al-Ge, Al-Si, Al-Si-Ge).

Hardness evolution response to predeformation was associated to microstructure by means of transmission electron microscopy (TEM).

A new method for local thickness measurements was implemented.

Plastic deformation essays were carried out in compression as well as in traction. For practical reasons, most of the times compression was the better choice.

Plastic deformation combined with microalloys additions resulted in a better hardness response, than applying each method apart.

Different deformation degrees prior to ageing have been applied. The results for Al-Cu-Si-Ge system, showed that an optimum deformation degree exists (around 8 %).

Microstructural characterization determined that under plastic deformation prior to ageing, the rise produced in Si-Ge precipitates's density stimulate θ' phase heterogeneous nucleation that is responsible of the improvements on hardness behavior. This particular situation was linked to bigger and more abundant θ' precipitates.

The nucleation mechanism for heterogeneous nucleation of θ' phase on Si-Ge precipitates was characterized.

Finally, to widen the horizons, the effects of Si-Ge additions on Al-Cu-Mg have been explored. Promising results displayed an improved hardness behavior with respect to the one observed in Al-Cu-Si-Ge. Hardness improvements here were again related to an abundant θ' precipitation. Although, in this case, the stimulating phase appeared to be an unidentified one that presented a big amount of very small precipitates spread all over.

Introducción

Capítulo 1

Introducción

1.1. El Aluminio	18
1.2. Las propiedades mecánicas: la dureza	19
1.3. Consideraciones generales del endurecimiento	21
1.4. Métodos de endurecimiento.	22
1.5. Tratamientos térmicos.	24
1.6. Curva de dureza.	26
1.7. El Sistema Al-Cu	30
1.8. Adición de Microaleantes	36
1.9. Efecto de la deformación plástica sobre la precipitación en aleaciones de base Al-Cu	39
1.10. Sistemas Al-Cu-Mg y Al-Mg-Si	41
1.11. El Sistema Al-Cu-Mg	41
1.12. El Sistema Al-Mg-Si	45
1.13. Motivación	47

1.1. El Aluminio

El aluminio es un metal ampliamente utilizado para diversas aplicaciones debido a su gran potencial tecnológico. No solo es de baja densidad sino que además sus propiedades físicas (dureza, conductividad eléctrica y térmica, resistencia a la corrosión, etc) cumplen con una gran variedad de requerimientos, es de gran abundancia en la corteza terrestre y posee bajo costo. Naturalmente, los metales "livianos" (o de baja densidad) se suelen vincular a la industria del transporte (aeronáutica y automotriz) ya que en general se puede sustituir piezas estructurales y funcionales de los vehículos aliviando así el peso de los mismos y reduciendo, por lo tanto, costos de combustible y emisiones atmosféricas contaminantes. Si bien el transporte es un campo de aplicación muy difundido del aluminio y sus aleaciones, este no es el único en el que encuentra un uso satisfactorio. Por ejemplo podemos contar entre dichas aplicaciones al ámbito nuclear, donde los reactores de baja potencia (también llamados reactores de investigación) utilizan al aluminio como material estructural, para envainar elementos combustibles y para otros fines que no requieran de la exposición a altas temperaturas. También se puede utilizar para cables eléctricos debido a su buena conductividad, especialmente en líneas de alta tensión, para sustituir al cobre que es de mayor densidad. Otros usos muy difundidos de la vida cotidiana son los cerramientos en la construcción (marcos de ventanas y puertas), estructuras de bicicleta y embalaje de alimentos [1].

A pesar de lo mencionado previamente, el aluminio puro, por sí mismo, en muchas ocasiones no posee propiedades mecánicas satisfactorias sino que éstas deben optimizarse para una dada aplicación aleando al aluminio con otros elementos que se hallen en baja proporción, de modo de

no incrementar demasiado la densidad del metal obtenido y mejorar enormemente sus características. Uno de los sistemas estudiados en los que esto se logró exitosamente fue en los denominados “duraluminios”. Estas son aleaciones de aluminio con una composición básica 4-4,5 % Cu, 0.5-1.5 % Mg, 0,5-1 % Mn y en ocasiones, con adiciones de silicio [2]. Este tipo de aleaciones de aluminio, entre otras, son las llamadas aleaciones termoenviejecibles de aluminio, ya que sus propiedades mecánicas varían de acuerdo al tratamiento térmico al promoverse la difusión de los aleantes y generarse distintas microestructuras. Esto quiere decir que para cada tratamiento térmico, la densidad, tamaño y tipo de precipitados que se formen en la matriz de aluminio va a ser diferente, dando lugar a una variación en las propiedades mecánicas.

Si bien los “duraluminios” tienen una composición básica como la mencionada previamente, también existen los “duraluminios” de bajo contenido de cobre (entre un 2 y un 3 %Cu) que se usan, por ejemplo, en remaches ya que tienen un envejecimiento lento y una alta resistencia a la fractura.

1.2. Las propiedades mecánicas: la dureza

Las mediciones de dureza en un material consisten en aplicar una carga (F) sobre una punta diamantada en forma piramidal (dureza Vickers) o una punta de acero con forma esférica (dureza Brinell). La punta hará presión sobre la superficie, dejando una impronta cuya área y profundidad aumentarán mientras más blando sea el material estudiado y, por lo tanto, menor tensión de fluencia (σ_Y) tendrá el mismo. La denominada “dureza verdadera” (H) está definida como la carga F dividida por el área proyectada (A) de la impronta, que se observa en el gráfico derecho de la figura

1.1. La dureza Vickers (H_v), sin embargo, se define como la carga dividida el área total de la impronta [3].

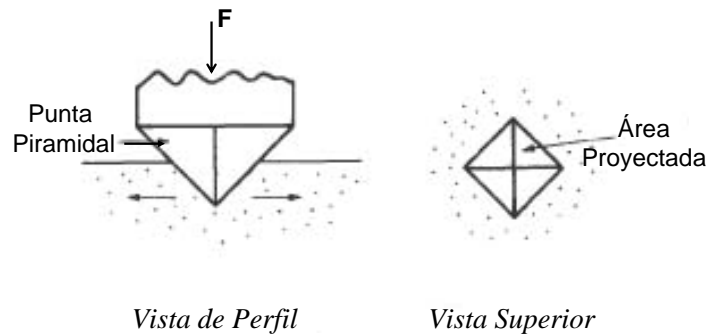


Figura 1.1: Esquema de una impronta en un test de dureza Vickers. A la derecha puede observarse el área proyectada (A) [3].

La dureza se relaciona con la tensión de fluencia de acuerdo a la siguiente expresión:

$$H = 3\sigma_Y. \quad (1.1)$$

Cabe aclarar que se requiere de un factor de corrección para esta expresión, cuando el material ha sido deformado apreciablemente.

De acuerdo a la expresión 1.1 se puede notar que las mediciones de dureza son una forma sencilla de obtener una idea cualitativa de la evolución de la tensión de fluencia, además de ser un método no destructivo que requiere de poco material y un tiempo menor para preparar las probetas, que realizar un ensayo de tracción.

1.3. Consideraciones generales del endurecimiento

Considerando, por ejemplo, un arreglo de obstáculos como el que se muestra en la figura 1.2 espaciados por una distancia promedio L , en respuesta a una tensión aplicada las dislocaciones se doblan al pasar entre dichos obstáculos hasta un ángulo crítico de extrusión ϕ_c .

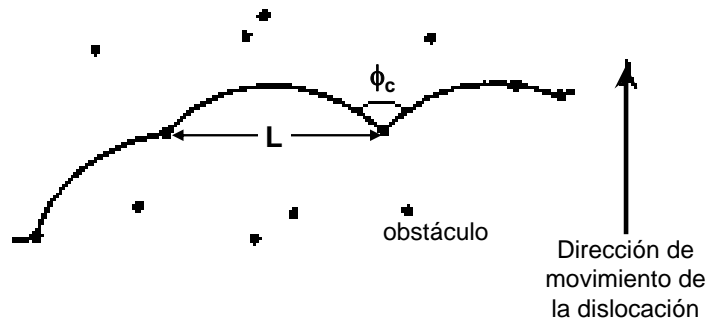


Figura 1.2: Deformación de una dislocación al desplazarse [4].

Si la tensión aplicada supera la tensión requerida para que la dislocación alcance el ángulo crítico, entonces la dislocación atraviesa los obstáculos y sigue avanzando hasta que encuentre otros obstáculos. La tensión necesaria para que el movimiento de las dislocaciones sea continuo es la tensión de fluencia (o "Yield stress"), σ_y . La "fuerza" del obstáculo es la que determina σ_y . Si los obstáculos son "fuertes" resisten más a la penetración de las dislocaciones que si son "débiles". Eso se observa en el tamaño del ángulo ϕ_c , mientras más "fuerte" sea el obstáculo, menor será ϕ_c (próximo a cero). El espaciado entre obstáculos también es importante. Si los obstáculos son "fuertes", el espaciado efectivo L' entre obstáculos es

directamente el espacio L entre obstáculos, en cambio si los obstáculos son débiles, ϕ_c es muy grande (próximo a 180°) y la distancia efectiva entre obstáculos es mayor ($L' \gg L$), como se muestra en la figura 1.3.

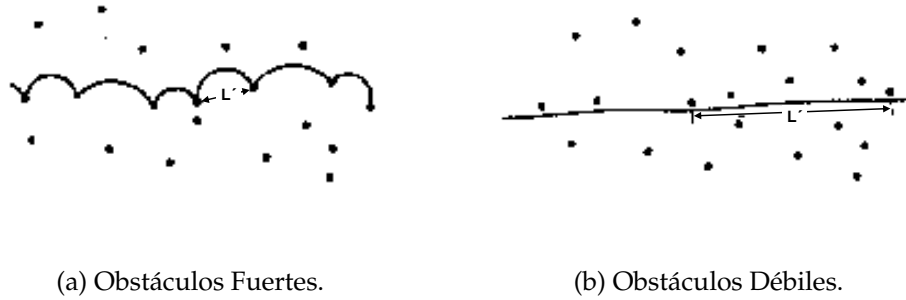


Figura 1.3: Tipos de obstáculos: a) Si los obstáculos son “fuertes” el espaciado efectivo L' es igual al espacio entre obstáculos L ($L' = L$). b) Obstáculos débiles ($L' \gg L$) [4].

La tensión de corte necesaria para tener un desplazamiento continuo de la dislocación es:

$$\tau = \left(\frac{M_c \cdot b}{L'} \right) \cdot \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right), \quad (1.2)$$

donde M_c es el módulo de corte y b es el vector de Burgers de la dislocación. Considerando el caso de obstáculos “fuertes” para los que $L' = L$ y $\phi_c = 0$, se tiene que la tensión que debe realizarse es la tensión máxima:

$$\tau_{max} = \left(\frac{M_c b}{L} \right) [4].$$

1.4. Métodos de endurecimiento.

Dos caminos usualmente utilizados para endurecer una aleación son la introducción de dislocaciones mediante la aplicación de una deformación plástica (ya sea de tracción o compresión) y la adición de aleantes o

microaleantes (si se encuentran en muy baja concentración) que formen precipitados en la aleación al realizarse los tratamientos térmicos.

1.4.1. Endurecimiento por dislocaciones

El endurecimiento debido a la deformación plástica (denominado “Work Hardening” en inglés) se debe al aumento que se genera en la densidad de dislocaciones. Según el tipo de interacción que ocurra entre las dislocaciones, éstas pueden convertirse en obstáculos “fuertes” o “débiles”. Las dislocaciones se comportan como obstáculos “débiles” por ejemplo cuando se desplazan de forma paralela entre sí. En este caso, el aumento de la dureza dependerá de la separación entre los planos en los que las dislocaciones viajan y de su densidad, pero de todos modos el incremento será pequeño. Cuando las dislocaciones se intersectan entre sí, en ese caso el obstáculo es “fuerte”.

1.4.2. Endurecimiento por precipitación.

Los átomos de los aleantes que están en baja proporción en la aleación son átomos de soluto de la solución sólida y aumentan la dureza del cristal. Esto es resultado de la interacción entre la dislocación y el campo de tensiones de los átomos de soluto cercanos a la línea de la dislocación. De la misma manera, un precipitado (o partícula) de una fase secundaria, puede pensarse como un conjunto de átomos de soluto unidos entre sí, formando un obstáculo de mayores dimensiones. Por un lado es conveniente que el precipitado tenga un tamaño considerable, sin embargo un gran tamaño de precipitados puede contribuir a que su densidad sea baja y por lo tanto estén muy separados entre sí, lo cual no es favorable para

incrementar la dureza. El grado de endurecimiento que aporten los precipitados dispersos en la matriz depende de varios factores: el tamaño de los precipitados, su fracción de volumen (estos dos factores determinan la separación entre obstáculos), la forma, y la relación o tipo de interfase entre el precipitado y la matriz. El tipo de interfase depende de varios factores como el tamaño del precipitado y el tipo de estructura cristalina que posee tanto el precipitado como la matriz. Si ambas estructuras son similares entre sí, entonces es probable que la interfase sea coherente o semicoherente, es decir, que haya un alto grado de coincidencia en la interfase entre las estructuras de una y otra fase, en tanto que si las dos estructuras involucradas difieren demasiado formarán una interfase incoherente y ésta requerirá una mayor energía para formarse. Sin embargo será un mejor obstáculo para el avance de las dislocaciones que una interfase coherente. Los precipitados pequeños y coherentes, si bien se forman con mayor facilidad que los grandes y/o incoherentes, son menos eficientes para frenar a las dislocaciones ya que las dislocaciones los atraviesan. Por el contrario, los precipitados incoherentes arquean las dislocaciones generando a su vez más dislocaciones (fuente de Frank-Reed) que se traban entre sí. La contribución a la dureza depende de cuál de estos dos comportamientos inducen los precipitados sobre las dislocaciones [4].

1.5. Tratamientos térmicos.

Los tratamientos térmicos son procesos en los cuales el material se calienta a una temperatura mayor a la temperatura ambiente, pero no demasiado elevada, con el objetivo de favorecer la difusión del soluto y promover la precipitación. Los tratamientos térmicos están conformados por tres

eventos como se aprecia en la figura 1.4:

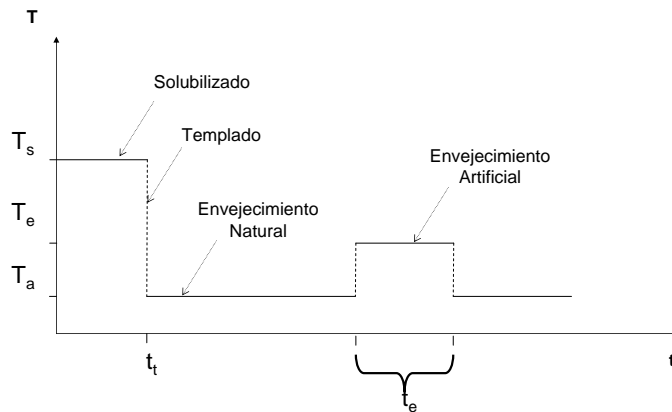


Figura 1.4: Características de un tratamiento térmico típico.

- Solubilizado (TS): es un calentamiento realizado a una temperatura alta ($\sim 500^\circ\text{C}$), indicada como T_s en la figura 1.4, durante un tiempo no muy prolongado (~ 15 minutos). Luego se temple el material. El solubilizado se efectúa para disolver todo tipo de precipitado que pueda estar presente en la aleación antes del envejecimiento.
- Envejecimiento Natural (EN): es el tiempo posterior al solubilizado, que transcurre a temperatura ambiente (T_a).
- Envejecimiento Artificial (TT): es un calentamiento a una temperatura denominada T_e que es mayor a la temperatura ambiente pero menor a la del solubilizado (típicamente entre 100 y 200°C), y se efectúa durante distintos tiempos (t_e), con el objetivo de favorecer la precipitación dentro del material.

1.6. Curva de dureza.

Ante el envejecimiento artificial, la dureza de una aleación termoenvejecible evoluciona de acuerdo a una curva como la que se observa en la figura 1.5.

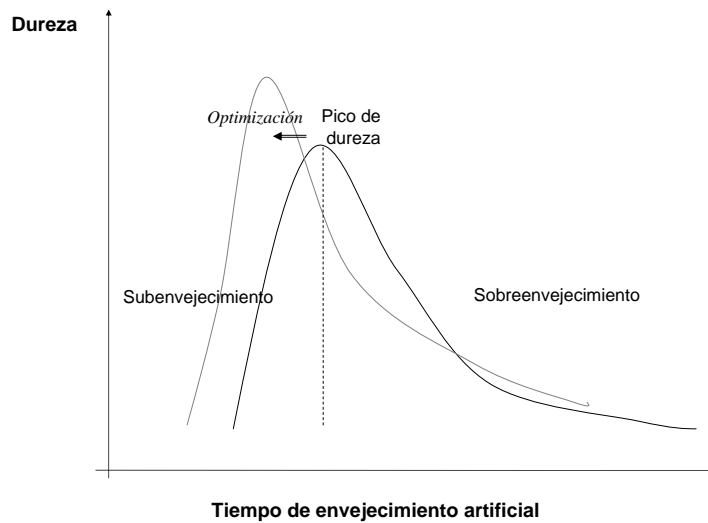


Figura 1.5: Etapas de una curva de dureza en función del tiempo de envejecimiento artificial.

Una curva típica de dureza en función del tiempo de envejecimiento artificial (t_e) presenta 3 etapas:

1. Subenvejecimiento: partiendo de la solución sólida supersaturada, para tiempos cortos de envejecimiento se produce la aparición de núcleos de las fases secundarias, que empiezan a crecer y, por lo tanto, a incrementar la dureza.
2. Pico de Dureza ó PA ("Peak Ageing", en inglés): cuando los precipitados alcanzan un tamaño y densidad óptimos, a efectos de bloquear

el avance de las dislocaciones, la dureza se hace máxima. Generalmente, en este punto, todo o gran parte del soluto disponible ya ha sido utilizado en formar precipitados.

3. Sobre-envejecimiento: la etapa posterior a la aparición del pico se denomina sobre-envejecimiento. En esta etapa los precipitados comienzan a aumentar de tamaño tomando el soluto de los precipitados más pequeños, que terminan por disolverse. Por consiguiente, los precipitados son de mayor tamaño y su densidad es menor lo que hace a esta distribución menos eficiente para frenar el avance de las dislocaciones, disminuyendo la dureza.

La curva de dureza se puede optimizar modificando la microestructura, como se muestra en la curva de la izquierda en la figura 1.5. Lo que se busca es reducir el tiempo en el que aparece el pico y que aumente la altura del mismo. También se suele buscar que el pico de dureza no decaiga muy abruptamente durante el sobre-envejecimiento, para lograr una mayor estabilidad de las propiedades mecánicas. Cabe destacar que si los tratamientos térmicos se efectúan a mayor temperatura el pico también se adelanta, pero la máxima dureza alcanzada será menor porque la energía disponible para la precipitación de una dada fase es menor (esto se explicará más detalladamente en la sección referente al sistema Al-Cu, en la figura 1.8). Además la secuencia de precipitación puede no realizarse de forma completa, es decir, si la temperatura del tratamiento térmico es muy alta, la fase secundaria que debería aparecer en primer lugar puede no formarse. Esto en algunas aleaciones puede generar un adelantamiento del pico de dureza (en el caso de que esa primera fase secundaria dificulte la formación de la siguiente) y en otros casos puede retrasar la aparición del pico e inclusive modificar la altura del mismo.

1.6.1. Nucleación

Para que se puedan generar precipitados de una dada fase secundaria es necesario entregar al material una energía suficiente para superar una barrera de formación, G , de dichos precipitados. Esta barrera consta de 3 componentes:

$$G = -V.G_V + A.\gamma + V.G_S, \quad (1.3)$$

- la primera componente, $-V.G_V$, se debe a la formación del volumen V del precipitado. Esta componente es negativa porque la energía libre disminuye al crearse un precipitado de la nueva fase ya que a la temperatura a la que se produce la transformación la nueva fase es más estable;
- la segunda componente, $A \cdot \gamma$, es la denominada energía interfacial y está vinculada a la aparición de la superficie A del precipitado;
- y la tercera componente, $V.G_S$, que está vinculada a la relación entre las estructuras del precipitado y la matriz. Esta es llamada energía de deformación o misfit y aparece debido a que el precipitado ocupa un espacio diferente del que ocupaba originalmente la matriz, por lo que la matriz se deforma elásticamente en la región adyacente al precipitado.

En una aleación termoenvejecible se puede inducir la formación en tiempos cortos de envejecimiento, de una densidad importante de precipitados, de modo tal de adelantar el pico de dureza y además aumentar su altura. Esto depende en gran medida del modo en el que se produce la nucleación. En la nucleación homogénea, cualquier átomo es un potencial sitio de nucleación en tanto que en la nucleación heterogénea los sitios

típicos de la nucleación son defectos como por ejemplo vacancias, dislocaciones, bordes de grano, precipitados de fases secundarias, fallas de apilamiento y superficies libres. Todos estos aumentan la energía libre del material (energía disponible para que la transformación ocurra) achicando la energía interfacial y la de misfit de la barrera de energía de formación del precipitado. Por lo tanto, la nucleación en los sólidos es casi siempre heterogénea. Además, si la aparición del núcleo de la nueva fase resulta en la destrucción de un defecto, se libera energía reduciendo aún más la barrera energética.

Ordenados desde el más favorable al menos favorable, los sitios disponibles para la nucleación heterogénea se pueden listar de la siguiente manera:

- Superficies libres;
- Bordes de grano e interfases;
- Fallas de apilamiento;
- Dislocaciones;
- Vacancias;
- Sitios homogéneos.

La nucleación ocurre más rápidamente para los defectos que aparecen en la parte superior de la lista. Sin embargo la importancia de estos sitios, a efectos de determinar la velocidad total de nucleación de la nueva fase en el material dependerá de la densidad de este tipo de sitios. En cuanto a las dislocaciones, éstas pueden colaborar con la nucleación heterogénea de varias maneras. En primer lugar la distorsión de la red generada por la

dislocación reduce la componente de deformación de la barrera de energía. En segundo lugar, la nucleación sobre dislocaciones se ve facilitada por la segregación del soluto cerca de la dislocación y esto puede ayudar a que la composición de la matriz se aproxime a la del precipitado. Además las dislocaciones son caminos rápidos de difusión que pueden proveer un rápido crecimiento de los precipitados. Sin embargo, las dislocaciones no son efectivas para reducir la componente interfacial de la barrera de energía, por lo que se requiere que por lo menos alguno de los planos del precipitado tenga una buena correlación con la matriz, para que se facilite la formación de la interfase [5].

1.7. El Sistema Al-Cu

El cobre es un aleante que incrementa de manera significativa la dureza del aluminio. Dado que el Al-Cu es un sistema simple, las propiedades microestructurales de esta aleación en función de los tratamientos térmicos han sido estudiadas exhaustivamente. Las características de los precipitados de las fases secundarias (GP, θ'' y θ') y la fase de equilibrio (θ), que se forman en Al-4 wt. % Cu, y cuyas estructuras se pueden apreciar en la figura 1.6, se detallan a continuación:

- Zonas de Guinier-Preston (GP): tienen la misma estructura cristalina que la matriz y forman discos perpendiculares a las direcciones $\langle 100 \rangle$ de la matriz fcc. Su composición es aproximadamente Al_3Cu .
- Theta segunda (θ''): tiene estructura tetragonal (perteneciente al grupo espacial $P4/\text{mbm}$), la cual es básicamente una fcc distorsionada en la cual los átomos de aluminio y los de cobre están ordenadas en los planos (001) de dicha estructura tetragonal. Su composición es

Al_3Cu . Los precipitados tienen forma de placa paralelas a los planos de tipo (001) de la matriz de aluminio (α), de modo tal que se cumplan las relaciones de orientación siguientes: $(001)_{\theta''} // (001)_{\alpha}$ y $[100]_{\theta''} // [100]_{\alpha}$.

- Theta prima (θ'): tiene estructura tetragonal centrada en el cuerpo (I4/mcm), composición Al_2Cu , y la misma morfología y relaciones de orientación que θ'' . Sin embargo, en la dirección [001] de los precipitados no hay coherencia con la matriz.
- Theta (θ): es la fase de equilibrio, aparece luego de un tiempo prolongado de envejecimiento y crece en los bordes de grano. Forma precipitados grandes cuyas interfases son incoherentes con la matriz. Tiene una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (I4/mcm) y su composición aproximada es Al_2Cu . Aparece en una gran variedad de orientaciones y morfologías.

Cabe destacar que tanto para las GP como para las fases θ' y θ'' , existen tres variantes.

Las fases secundarias aparecen en el orden que se muestra en la figura 1.7. El orden está dado por la energía disponible para que la fase se forme, es decir, por la energía libre Gibbs (G). Dichas fases aparecen inmersas en la matriz de aluminio (α) que va modificando su composición a medida que surge una nueva fase secundaria y/o se disuelve otra, por lo tanto en cada etapa del envejecimiento la matriz se designa con un nombre distinto (α_1 , α_2 , etc) en tanto que α_0 es la solución sólida supersaturada de la cual se parte. La solución α_0 se obtiene luego de un tratamiento largo a altas temperaturas ($\sim 540^\circ\text{C}$), en el cual el soluto se disuelve de forma homogénea y al templar rápidamente se retiene en solución sólida super-

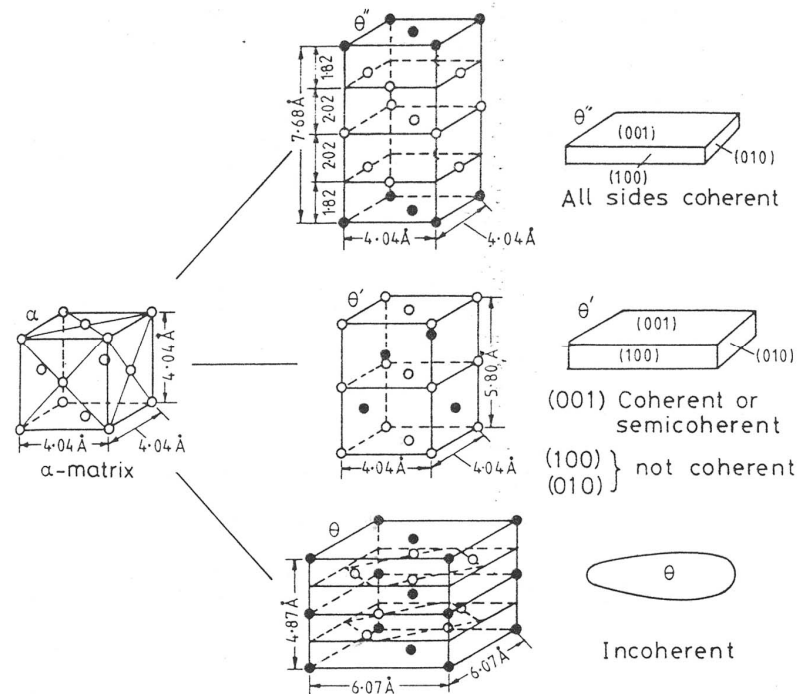


Figura 1.6: Estructura y morfología de las fases θ'' , θ' y θ en Al-Cu (\circ Al, \bullet Cu) [5].

saturada (SSSS). Ésta posee luego una “driving force” (también llamada “fuerza impulsora” o “fuerza motriz”) suficiente para que se formen las fases secundarias en los tratamientos térmicos de envejecimiento artificial posteriores. Es pertinente aclarar que la “driving force” aumenta con el sobreenfriamiento.

El orden en el que las fases secundarias aparecen, se puede explicar mediante el diagrama de fases Al-Cu de la figura 1.8. Para la composición Al-4 wt. %Cu, se puede ver que en un tratamiento térmico a temperatura menor a 180°C las zonas de Guinier-Preston son las que menor “driving force” tienen (ya que la “driving force” es mayor a medida que aumen-

ta la distancia entre la curva de *solvus* y la temperatura del tratamiento), pero como las GP son altamente coherentes con la matriz se forman con más facilidad que las otras fases y además sirven luego de centro de nucleación de la fase θ'' . Después de tiempos más prolongados de envejecimiento, se forma la fase θ' que puede nuclear sobre dislocaciones con $g = (\frac{a}{2}) < 110 >$. La aparición de la fase θ' aquí se dificulta más que en otros sistemas (por ejemplo en Al-Cu-Si-Ge, como se verá más adelante, la fase θ' puede nuclear también sobre los precipitados de Si-Ge) ya que la densidad de dislocaciones puede ser baja y además se requiere de cierta energía para disolver los precipitados θ'' para que haya soluto disponible. Por estas razones, el tiempo de envejecimiento para que se forme θ' es mayor. Finalmente, la fase θ aparece para muy largos tiempos de envejecimiento artificial ya que se requiere mucha energía para formar la superficie de dichos precipitados.

Cabe destacar que la secuencia de precipitación puede no desarrollarse completamente, es decir, de acuerdo a la temperatura a la que se realicen los tratamientos de envejecimiento artificial alguna/s fase/s podría/n no aparecer, dando lugar a la fase siguiente en la secuencia. Por ejemplo, como se observa en el diagrama de fases de la figura 1.8 para un tratamiento a 200°C en Al-4 %wt. Cu, las zonas de Guinier-Preston no tendrían “driving force” para formarse, por lo tanto la primera fase en aparecer sería θ'' [5].

La aparición de una alta densidad de precipitados fase θ' es de especial interés a efectos de mejorar la dureza de una aleación de aluminio ya que esta fase es muy efectiva para frenar las dislocaciones. Sin embargo los precipitados θ' requieren mayor cantidad de soluto para formarse y, dependiendo de la temperatura de envejecimiento no son los primeros

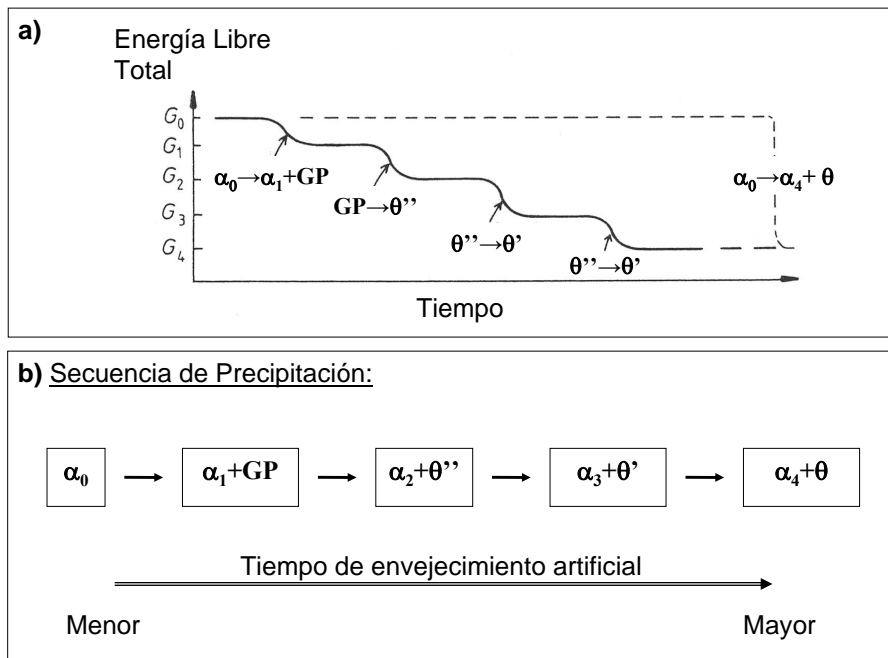


Figura 1.7: **a)** Esquema que muestra la energía libre total (G) del proceso de precipitación en función del tiempo de envejecimiento artificial [5]. **b)** Secuencia de precipitación en función del tiempo de envejecimiento.

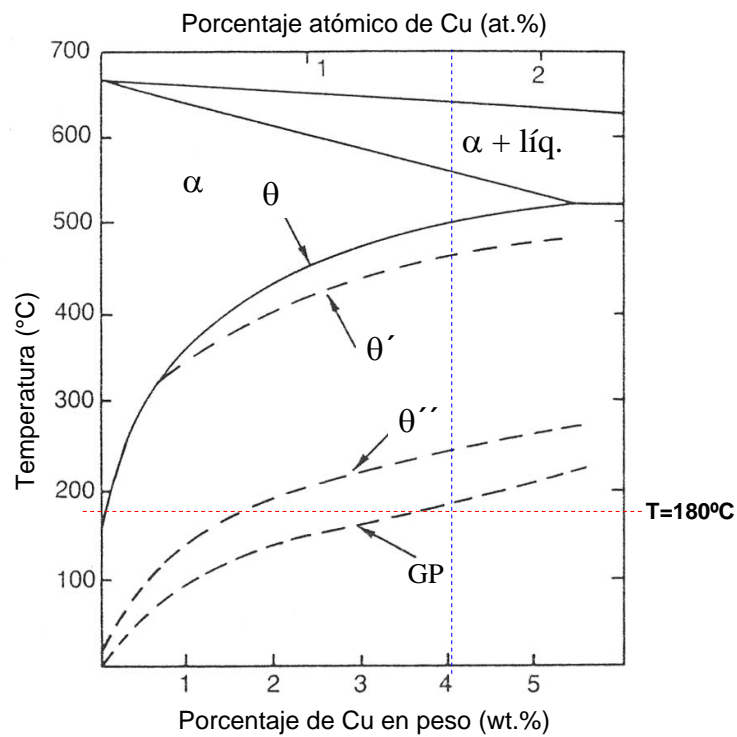


Figura 1.8: Diagrama de fases Al-Cu en la zona de mayor porcentaje de aluminio. Las curvas de *solvus* de las fases metaestables se observan en línea punteada.

que se forman por lo que también requieren de mayor tiempo de envejecimiento y mayor difusión para aparecer que los de la fase θ'' . Los θ'' pueden servir de sitio de nucleación heterogénea para θ' pero deben disolverse para entregar el soluto a los precipitados θ' . La situación ideal para endurecer aleaciones de base Al-Cu, sería aumentar los sitios de nucleación heterogénea de fase θ' sin formar θ'' .

1.8. Adición de Microaleantes

1.8.1. Efecto del Sn, Cd e In en la precipitación del Al-Cu

La adición de pequeñas cantidades de Cd, In y Sn aumenta tanto la velocidad con la que aparece el pico de dureza como la altitud de dicho pico. Por comparación entre la aleación binaria Al-Cu y la ternaria Al-Cu-X (donde X es alguno de los 3 elementos mencionados) se observó que en la ternaria la presencia del tercer elemento suprime la formación de GP y de θ'' , estimulando a su vez una precipitación más fina y uniforme de θ' [6]. Se han propuesto dos mecanismos por los que se refina la precipitación de θ' en Al-Cu-X. El primero fue propuesto por Silcock [7] que sugirió que los microaleantes son absorbidos en las interfases θ' /matriz con lo que se reduce la energía interfacial requerida para la nucleación de los precipitados. Algunas experiencias realizadas en calorimetría y microscopía electrónica de transmisión (TEM, por su sigla en inglés) respaldan de forma indirecta este postulado. Otra explicación que ha contado con una evidencia experimental más contundente [8], también mediante observaciones de TEM, propone que la precipitación de θ' se ve favorecida al encontrar sitios de nucleación en los clusters del elemento X [9]. En particular, se ha verificado para el Al-Cu-Sn que la rápida formación de clusters de Sn es-

tá relacionada con una interacción preferencial entre el Sn y las vacancias durante el templado o inmediatamente después, y también con el hecho de que la tasa de difusión del Sn en el aluminio es mayor a la del Cu en, por lo menos, dos órdenes de magnitud [10]. Estudios sobre la energía de enlace entre el soluto y las vacancias en aleaciones de aluminio, indican que cuando la energía de enlace de vacancias con los átomos de soluto de un tercer elemento en una aleación Al-Cu es muy grande los clusters de este tercer elemento pueden sobrevivir más allá del tiempo de incubación y asistir a la nucleación de la fase θ' [11]. Además se ha encontrado una correlación entre esta energía de enlace y el tamaño de los átomos de estos elementos, de modo que los átomos que tienen mayor tamaño poseen mayor energía de enlace soluto-vacancia [12].

1.8.2. Efecto de la adición de Si y Ge sobre la precipitación en Al y en Al-Cu

En los sistemas Al-Ge y Al-Si un tratamiento térmico de envejecimiento apropiado resulta en una precipitación directa de germanio o silicio, sin formación de fases intermedias. En una investigación se estableció el rol preponderante de las vacancias en los procesos de nucleación y crecimiento de estos precipitados de estructura cúbica diamante, a partir de la solución sólida de Al [13]. Otros estudios se han concentrado en observar la morfología de estos precipitados mostrando que la gran variedad en sus formas proviene de un maclado dentro de los mismos cuando su orientación respecto de la matriz es cubo-cubo [14][15].

Algunos estudios muestran que la adición conjunta de silicio y germanio como microaleantes en una aleación de aluminio aumentan significativamente la densidad de precipitados respecto de los dos sistemas binarios

asociados Al-Si y Al-Ge [16]. Este efecto también fue aprovechado luego para mejorar el endurecimiento en aleaciones de base Al-Cu [17].

Para entender el porqué de la formación tan eficiente de los precipitados de Si-Ge en Al-Si-Ge, se propuso que la compensación del misfit durante la formación de los clusters de Si-Ge, previa a la precipitación, era la causa del dramático incremento en la densidad de los precipitados [22]. Esto es plausible ya que los átomos de Si y Ge deforman de manera opuesta la red de Al (el Si es 3 % más pequeño y el Ge es 2 % más grande), por lo tanto es esperable que los clusters que contienen ambos elementos sean mucho más estables que los clusters que poseen uno solo de ellos. Esta hipótesis fue comprobada mediante la técnica de tomografía atómica o APT (Atom Probe Tomography) en combinación con microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) [23]. En este último estudio, también se observó que previamente a la formación de precipitados de la fase Si-Ge (precipitados de estructura cúbica) se forman clusters de un diámetro que está entre 3 y 5 nm y que a diferencia de los precipitados, tienen estructura cúbica centrada en las caras (fcc) y pueden contener hasta un 80 % de Al en su composición en tanto que los precipitados de Si-Ge no contienen Al.

El diagrama de fases de Si-Ge muestra una solución sólida en todo el rango de composiciones. Los precipitados poseen una estructura cúbica diamante cuyo parámetro de red varía desde el parámetro del Si ($a_{Si} = 0,357$ nm) hasta el del Ge ($a_{Ge} = 0,357$ nm) y mediante el cual se puede estimar la proporción de ambos elementos en el precipitado de Si-Ge [18].

Los precipitados de Si-Ge poseen estructura diamante. Cuando se nuclean en orientación cubo-cubo son múltiplemente maclados lo que genera una pérdida en la relación de orientación de los precipitados con la matriz

y una apariencia esférica de los precipitados [19]. Estos precipitados también pueden mostrar una gran variedad de morfologías (triangular, hexagonal, trapecio, etc). Por otra parte, se ha observado experimentalmente que en aleaciones base Al-Cu los precipitados de Si-Ge se forman con más frecuencia en otra orientación respecto de la matriz, y presentan morfología de barra en las direcciones de tipo $\langle 001 \rangle$ de la matriz. Sobre este tipo de precipitados se profundizará más adelante (en el Capítulo 2, en las técnicas para la identificación de las fases).

El agregado simultáneo de pequeñas cantidades de Si y Ge (alrededor de un 0,5 at. % de cada uno) en aleaciones de Al-Cu muestra como resultado la formación de la fase secundaria intermetálica θ' a expensas de otra fase intermedia, la θ'' [20][21]. Este efecto se logra mediante la formación de una distribución muy fina de precipitados de Si-Ge que favorecen la nucleación de θ' .

La presencia de cobre afecta la morfología de los precipitados de Si-Ge, que adoptan mayoritariamente la forma de barra paralela a las direcciones $\langle 100 \rangle$ de la matriz [20] [21]. La relación de orientación de estos precipitados con la matriz es: $[112]_{Si-Ge} // [001]_{Al}$ y $[\bar{1}10]_{Si-Ge} // [100]_{Al}$.

1.9. Efecto de la deformación plástica sobre la precipitación en aleaciones de base Al-Cu

La deformación plástica previa a los tratamientos térmicos de envejecimiento artificial es una herramienta que puede contribuir a incrementar la dureza de las aleaciones termoenvejecibles de Al.

En este sentido, una de las primeras contribuciones que se destaca mostró que en los sistemas Al-Cu, la fase intermedia θ' se forma con tiempos

de envejecimiento mucho más cortos si la aleación fue deformada luego del solubilizado y antes envejecimiento artificial [7]. En esta situación, la fase θ' se nuclea usualmente en sólo dos de sus tres orientaciones posibles. Kuhlman-Wilsdorf [24] mostró que dos de las orientaciones de θ' generalmente se forman en los planos de deslizamiento y propuso que la variante que no aparece es aquella con el plano $(001)_{\theta'}$ paralelo a la dirección de deslizamiento $([011]_{Al})$. Esto último fue comprobado por Silcock en un estudio posterior [25].

Silcock analizó las líneas de deslizamiento generadas por la deformación previa al envejecimiento. Observó que la presencia de líneas de deslizamiento marcadas no son una indicación de baja dureza en la aleación ya que en aleaciones con una dureza relativamente alta se observaron líneas de deslizamiento muy marcadas, en tanto que otras aleaciones de dureza similar no mostraban dichas líneas. En estas últimas aleaciones de alta dureza la ausencia de líneas de deslizamiento visibles se debe a que las dislocaciones son bloqueadas por los precipitados, por lo tanto, solo pequeños segmentos de las dislocaciones pueden desplazarse libremente en cualquier plano. En tanto que en las aleaciones que mostraban líneas de deslizamiento marcadas la dureza estaba dada por el bloqueo de las dislocaciones [25].

Por otra parte, investigaciones más recientes estudian el efecto endurecedor de la precipitación selectiva de las fases intermedias del Al-Cu, mediante simulaciones [26] [27] y otros trabajos analizan las posibles anisotropías en las propiedades mecánicas debidas a orientaciones preferenciales de los precipitados tipo placa [28] [29].

1.10. Sistemas Al-Cu-Mg y Al-Mg-Si

Los sistemas Al-Cu-Mg y Al-Mg-Si son la base de importantes aleaciones comerciales. En dichos sistemas, la secuencia de precipitación es compleja y muy sensible al agregado de microaleantes. A continuación se resumen las principales características.

1.11. El Sistema Al-Cu-Mg

En este tipo de aleaciones la microestructura, el tipo de fases que aparecen y la respuesta a los microaleantes está fuertemente asociada a la composición, en particular a la proporción entre la cantidad de cobre y de magnesio presentes en la aleación.

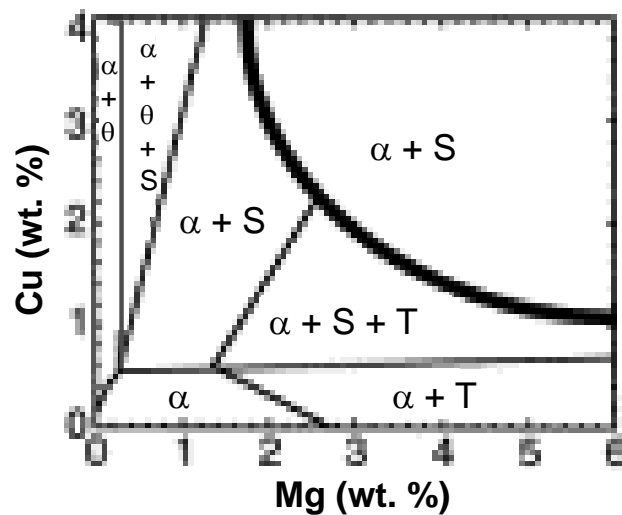


Figura 1.9: Diagrama de fases Al-Cu-Mg donde se ven los límites de los campos de fases a 190°C. La línea gruesa define el borde entre las regiones de las fases α y $(\alpha + S)$ a 500°C [32].

En la figura 1.9 se muestra el diagrama de fases del sistema Al-Cu-Mg, donde se indican los límites de coexistencia de las distintas fases de equilibrio que se pueden formar a 190°C. La línea gruesa indica la transición de fases entre el campo de la fase α y el campo bifásico ($\alpha + S$) a 500°C [32].

Aleaciones en los campos de fases ($\alpha + \theta$) y ($\alpha + \theta + S$)

Las principales características observadas en las aleaciones que se encuentran en esta región de composiciones son [33]:

- Hay una interacción preferencial entre los átomos de Cu y de Mg luego de un envejecimiento corto;
- Luego de un envejecimiento más largo (aproximadamente 2,5 hs a 180°C) aparece una fina dispersión de precipitados θ' en planos de tipo $(001)_{\alpha}$ junto con Guinier-Preston-Bagaryatsky o zonas GPB (son zonas de GP con orden de corto rango en los planos $(100)_{\alpha}$);
- Un envejecimiento prolongado induce, en el campo de fases ($\alpha + \theta + S$) la precipitación de la fase S de equilibrio que tiene una estructura ortorrómbica Cmcn (con parámetros de red $a=0,400$ nm; $b=0,923$ nm y $c=0,714$ nm);
- La adición de Ag como microaleante en Al-Cu-Mg y Al-Cu-Li-Mg mostró un efecto muy positivo en el aumento del pico de dureza [34] al estimular la formación de precipitados de forma hexagonal, de la fase Ω que aparece en los planos de tipo (111) de la matriz;
- Ω es una fase ortorrómbica centrada en las caras (Fmmm, con parámetros de red $a=0,496$ nm; $b=0,859$ nm y $c=8,48$ nm) que posee 12 orientaciones cristalográficas y tiene la misma composición que θ ;

- La adición conjunta de Ag y Li en la aleación Al-1,7%Cu-0,3%Mg (at. %) resultó en un importante endurecimiento [34], mostrando características óptimas para un contenido aproximado de 5 at.% Li [39]. Esto es debido a una precipitación fina y uniforme de la fase T_1 (de composición Al_2CuLi) en los planos $(111)_\alpha$ [40].

Aleaciones en el campo de fases ($\alpha + S$)

Las aleaciones que se hallan en este rango de composiciones poseen dos etapas de crecimiento en su curva de dureza, separadas por un plató que se mantiene por muchas horas. La primera etapa del endurecimiento ocurre muy rápidamente (~ 1 minuto). El 60 % del endurecimiento alcanzado en el pico de dureza, ocurre en esta primera etapa. La primera etapa del endurecimiento era atribuida generalmente a las zonas GPB, mientras que la segunda etapa se solía asociar a la fase S [41][42]. Nuevos resultados sugieren una nueva interpretación en la que los siguientes procesos ocurren [43][44]:

- Luego de templar, las vacancias coalescen formando una condensación de vacancias;
- El rápido endurecimiento es atribuido a la redistribución del soluto a través de una interacción preferencial entre Mg, Cu y las dislocaciones (“cluster hardening”);
- Esto lleva a una precipitación heterogénea de precipitados de la fase S que persisten durante el envejecimiento;
- Al final del plató, ocurre una precipitación fina y uniforme de zonas GPB que da lugar al segundo aumento de la dureza;

- El sobreenviejecimiento hace que los precipitados S reemplacen a las zonas GPB y además crezcan en una dispersión más gruesa;
- Sobre los mecanismos de precipitación de la fase S, no hay pruebas suficientes de que existan fases intermedias (S'' , S') previas la aparición de S [45];
- El agregado de Ag en estas aleaciones mostró un efecto favorable al aumento de la tasa de endurecimiento y al acortamiento del plató, debido a la formación de una fase intermedia denominada X' [47]. Esta fase tiene una estructura hexagonal ($a=0,496$ nm, $c=1,375$ nm).

Finalmente, fase S presenta las siguientes relaciones de orientación , [46]:

- $[100]_S // [100]_{\alpha}$;
- $[010]_S // [0\bar{2}1]_{\alpha}$;
- $[001]_S // [012]_{\alpha}$.

Aleaciones en el campo de fases ($\alpha + S + T$)

Las aleaciones dentro de este rango de composiciones tienen tasas lentas de ablandamiento a altas temperaturas. Sin embargo, no han sido de amplia comercialización debido a que su resistencia a la tracción no supera a la de aleaciones con menor contenido de Mg. Su comportamiento ante el envejecimiento artificial también es similar al de las aleaciones en el campo de fases ($\alpha + S$). La fase T se encuentra aquí con una composición Al_6CuMg_4 , perteneciente al grupo cristalográfico T_5^h y con un parámetro de red $a=1,425$ nm [48]. Aquí, al igual que en el campo de fases ($\alpha + S$), el agregado de Ag modifica levemente la curva de dureza [42] a causa de un

refinamiento en la dispersión de la fase T cuyos precipitados mostraron una morfología equiaxiada y una gran resistencia al coarsening. En otros estudios, sin embargo, se propuso que la fase T no es la responsable de las modificaciones en la curva de dureza, sino que se trata de una nueva fase denominada Z, que posee estructura cúbica ($m3m$, $a=1,999$ nm).

1.12. El Sistema Al-Mg-Si

En la industria del automóvil, las aleaciones del sistema Al-Mg-Si (serie 6XXX) son muy prometedoras como parte estructural de los vehículos a efectos de reducir el peso de los mismos manteniendo una alta resistencia. En el proceso de fabricación de los automóviles las placas de estas aleaciones se someten a un envejecimiento natural (a temperatura ambiente) durante el almacenamiento y, posteriormente, a un envejecimiento artificial (a 175°C aproximadamente) durante el ciclo de pintura. Este envejecimiento artificial dura aproximadamente 30 minutos y es el encargado de endurecer la aleación.

Algunos estudios muestran que cuando Mg y Si son adicionados en este sistema en una proporción de $\text{Al-Mg}_2\text{Si}$, o con un ligero exceso de Si respecto de esta composición, existe un marcado endurecimiento ante el envejecimiento artificial a 175°C [50][51]. Sin embargo, si se realiza un envejecimiento natural antes del envejecimiento artificial, el endurecimiento mencionado se suprime significativamente.

Otros trabajos se han abocado a estudiar la secuencia de precipitación de este tipo de aleaciones [54][52][53] encontrando que ésta consiste en la formación de:

1. clusters de Si y clusters de Mg (individualmente);

2. clusters de Mg-Si (en proporción 1:1);
3. precipitados pequeños equiaxiados de Mg-Si o zonas de GP (con proporción Mg:Si de 1:1);
4. Precipitados de fase β'' (con forma de aguja);
5. Precipitados de fase β' (en forma de barra y en forma de cinta);
6. Precipitados de Fase β de equilibrio (Mg_2Si).

Como la cinética de precipitación durante el envejecimiento artificial puede ser fácilmente alterada a causa del envejecimiento natural previo, varios esfuerzos se han volcado en observar detalladamente las primeras etapas de la secuencia y el efecto del envejecimiento natural en dichas etapas.

Muruyama y col., por ejemplo, compararon las primeras etapas de precipitación en Al-Mg-Si en dos muestras pre-envejecidas durante 30 minutos, una a temperatura ambiente y la otra a 70°C [55]. Observaron que en ambos casos la fase precipitada eran las zonas de GP, pero con una densidad mucho mayor en la muestra cuyo pre-envejecimiento fue a 70°C. Luego le realizaron a ambas muestras un envejecimiento artificial durante 30 minutos a 175°C y comprobaron que las zonas de GP proveen sitios de nucleación para la fase β'' que se forma durante el envejecimiento artificial, ya que los precipitados de β'' aparecieron con una densidad notablemente mayor en la muestra pre-envejecida a 70°C.

Las primeras etapas del envejecimiento, también han sido estudiadas en detalle mediante la técnica de “Atom Probe” en 3D (3DAP) para determinar la formación, composición y estabilidad de los clusters que aparecen

previamente a los precipitados de la fase β'' [56]. Así se observó que existen dos tipos de clusters: los clusters tipo 1 que se forman a temperatura ambiente y obstaculizan la formación de β'' debido a que tienen una alta estabilidad térmica; y los clusters tipo 2 que se forman preenvejeciendo el material a temperaturas cercanas a 100°C y fomentan la aparición de β'' . Esto sugirió que los clusters tipo 2 se transforman en precipitados β'' con más facilidad que los tipo 1. Uno de los factores clave en esto es la proporción Mg/Si en los clusters, además de las estructuras internas conteniendo Mg, Si y probablemente vacancias.

1.13. Motivación

Dado que los estudios precedentes realizados en las aleaciones termo-envejecibles de Al, muestran que tanto la deformación plástica previa al envejecimiento artificial como el agregado de microaleantes tienen efectos positivos sobre la evolución de la dureza y su origen microestructural, el presente trabajo busca hacer su aporte estudiando el efecto combinado de ambos métodos. La aleación elegida para esto fue el Al-Cu microaleado con Si-Ge ya que es un sistema modelo sobre el cual existe abundante información en la literatura.

Específicamente, se estudia la evolución de la dureza variando el grado de deformación previa al envejecimiento artificial y variando la temperatura del envejecimiento. Los procesos de precipitación asociados a la variación de la dureza se estudian mediante la caracterización microestructural por microscopía electrónica de transmisión, ya que los precipitados que se forman en las aleaciones termo-envejecibles de Al están en el orden de los nanómetros.

Para contribuir a la comprensión de los fenómenos de precipitación en el sistema Al-Cu-Si-Ge, se analizan también el efecto de la deformación plástica en los sistemas más sencillos Al-Si, Al-Ge y Al-Si-Ge.

Las temperaturas de envejecimiento se eligen de manera de poder comparar con datos de la literatura. Los sistemas Al-Si, Al-Ge y Al-Si-Ge se han estudiado a 160°C y el sistema Al-Cu-Si-Ge se ha estudiado tanto a 160°C como también a 190°C.

Otro objetivo que se propone es iniciar el estudio del agregado de nuevos microaleantes en el sistema Al-Cu-Mg. En dicho sistema, han sido extensamente estudiados los efectos de microaleado con Ag. Se ha demostrado que el agregado de Ag, aún en muy pequeñas cantidades altera significativamente los procesos de precipitación.

Para este sistema, se propone estudiar los efectos de microaleado con Si y Ge, con el objetivo de estimular la nucleación heterogénea de la fase S y lograr así un mayor endurecimiento por precipitación. En este sistema, una temperatura habitual para los tratamientos térmicos de envejecimiento artificial es de 190°C. Alternativamente, otra manera de mirar esta propuesta es la de estudiar el efecto del agregado de Mg sobre la precipitación en Al-Cu-Si-Ge.

Desarrollo

Capítulo 2

Desarrollo experimental.

2.1. Fabricación de las aleaciones	52
2.2. Mediciones de Composición	56
2.3. Tratamientos Térmicos	59
2.4. Ensayos Mecánicos	61
2.5. Mediciones de Dureza	64
2.6. Microscopía Electrónica de Transmisión. Caracterización Microestruc- tural.	66

2.1. Fabricación de las aleaciones

En un principio se utilizaron aleaciones fabricadas en el Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) de EEUU, en un horno de arco. Luego las aleaciones se comenzaron a fabricar en el Centro Atómico Bariloche. Se probaron dos métodos: en horno de arco y en horno de inducción. En ambos casos se partió de elementos de alta pureza, en las proporciones adecuadas para cada una de las aleaciones que se deseaba obtener.

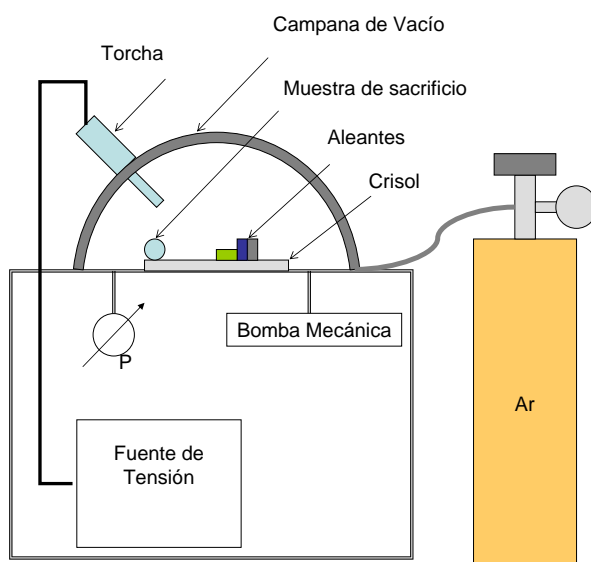


Figura 2.1: Esquema del horno de arco utilizado

El horno de arco utilizado fue un horno marca Merle como el que se muestra en la figura 2.1, que consta de una cámara de vacío conectada a una bomba mecánica, manómetros, una fuente de tensión y un tanque de argón. En el interior de la cámara se encuentra una torcha con la que se efectúa la descarga eléctrica sobre los aleantes, proveyéndoles la energía

necesaria para fundirlos en sucesivas descargas. Los aleantes se colocan sobre un crisol de cobre de gran masa, cuya superficie fue pulida previamente a ser utilizado, para que no contamine la aleación mientras ésta se funde. El crisol se mantiene refrigerado, durante su utilización, por una serpentina de agua para evitar que se funda.

El procedimiento consistió en realizar algunas purgas de argon para eliminar impurezas que pudieran estar adsorbidas sobre la superficie interna de la campana de vacío o sobre la superficie de los elementos a fundir y del crisol. Luego se hizo vacío hasta una presión de 100 mTorr. Previamente a fundir los aleantes, se realizó una descarga sobre una muestra de "sacrificio" para limpiar la punta de la torcha con la que se produce el arco voltaico. Para fundir los elementos se comenzó con una potencia baja (25 % de la potencia máxima del equipo, aproximadamente) fundiendo primero los aleantes que estaban en menor proporción, con trozos de aluminio y luego se fue agregando aluminio hasta fundir todo el material. La potencia se fue incrementando en cada descarga realizada, hasta la potencia máxima utilizada que fue de un 75 %.

La ventaja de este método es que se puede lograr fundir elementos de alto punto de fusión. Otra ventaja, que fue importante en este trabajo, es que permite fundir materiales que se combinan con el silicio, como ocurre con el aluminio, y no pueden ser fundidos en una cápsula de vidrio o cuarzo. Las desventajas son la posible aparición de inhomogeneidades, es decir, que prevalezca un volumen de alguno de los aleantes en estado puro en medio de la aleación, sin fusionarse con el resto. Otra desventaja es la aparición de poros en el interior de la aleación y óxido en la superficie. A pesar de todo esto es uno de los métodos más usualmente utilizados para fabricar aleaciones de aluminio a escala de laboratorio.

El horno de inducción calienta los materiales entregando energía a los fundentes cuando se los ubica en medio de un campo magnético oscilante. En la figura 2.2 se puede observar un esquema del horno utilizado (marca Lepel). Como se aprecia, los elementos a fundir se colocan dentro de un crisol cilíndrico (que es aislante térmico y eléctrico) y el crisol a su vez está dentro de un tubo de cuarzo en el que se realiza vacío. En la zona externa al tubo de cuarzo, se ubica un bobinado de cobre conectado a una fuente de potencia, por el que se hace pasar una corriente. El procedimiento consiste, al igual que en el horno de arco, en realizar algunas purgas con argón y hacer vacío. Luego se entrega energía gradualmente a la bobina, de forma que aumente la temperatura de los aleantes por inducción eléctrica, hasta tornarse incandescentes. El propio método hace que los elementos en estado líquido se homogenicen, ya que se produce un movimiento convectivo de éstos dentro del crisol.

Cabe destacar que el tipo de crisol utilizado es crítico a la hora de obtener buenos resultados. En este trabajo se utilizaron crisoles de alúmina que resultaron ser muy propensos a fracturarse si la potencia no se entregaba gradualmente y con cautela.

Otra dificultad con los crisoles utilizados fue que el aluminio se adhería a la superficie dificultando la extracción de la aleación. Esto se resolvió pintando los crisoles con una solución de nitruro de boro y alcohol etílico, y se dejándolos secar.

De ambos tipos de fundición, el resultado fue más satisfactorio en el horno de arco, dado que la aleación obtenida tenía menor porosidad, lo cual es importante cuando se realizan los ensayos mecánicos de tracción. Además en el horno de arco se podía regular de forma más fina la potencia entregada al material, en tanto que en el horno de inducción el salto inicial

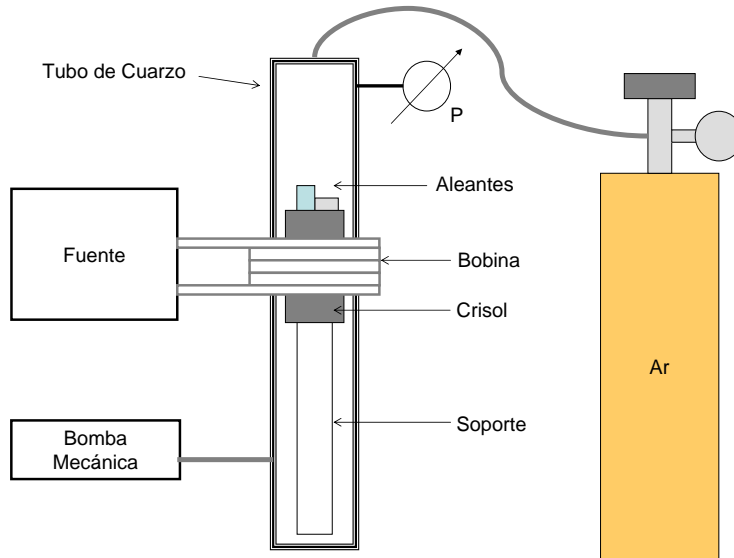


Figura 2.2: Horno de inducción utilizado para fundir aleaciones de Al.

de potencia era fijo y demasiado grande, por lo que habría sido necesario contar con crisoles de menor coeficiente de dilatación (como por ejemplo, crisoles de nitruro de Boro) que los crisoles de alumina que se utilizaron.

Aleación (wt. %)	Aleación (at. %)	Tipo de Horno
Al-12,6Si (eut.)	Al- 12,2Si (eut.)	de Inducción
Al-32Cu (eut.)	Al-17Cu (eut.)	de Inducción
Al-5Cu	Al-2Cu	de Arco
Al-4,5Cu-0,5Si-1,3Ge	Al-2Cu-0,5Si-0,5Ge	de Arco
Al-4,5Cu-0,9Mg-0,5Si-1,3Ge	Al-2Cu-1Mg-0,5Si-0,5Ge	de Arco

Tabla 2.1: Composición y método utilizado en las aleaciones fabricadas.

Se fundió un total de 5 aleaciones: dos aleaciones binarias madre euté-

ticas, una binaria (no eutéctica) y dos aleaciones más complejas. Estas tres últimas aleaciones se obtuvieron a partir de las aleaciones madre. Las aleaciones madre se fabrican en la composición del eutéctico debido a que la temperatura de fusión es menor. Las composiciones y el método utilizado para su obtención se detallan en la tabla 2.1.

2.2. Mediciones de Composición

La composición de las aleaciones se verificó en algunos casos, utilizando la técnica de análisis por activación neutrónica (AAN).

La técnica consiste en irradiar con neutrones uno o varios isótopos que formarán un núcleo compuesto. El isótopo original puede ser luego identificado por medio de la radiación gamma generada por el decaimiento β^- o β^+ de dicho núcleo compuesto. Una variante del AAN, es la conocida como PGNAA por su sigla en inglés (Prompt-Gamma Neutron Activation Analysis). Considerando, un átomo X , cuyo número atómico o número de protones inicialmente es Z y su número másico es A ($A = \text{protones} + \text{neutrones}$); PGNAA analiza la radiación gamma (o γ -prompt) del núcleo compuesto excitado que aparece luego de haber capturado un neutrón (${}^{A+1}_{Z+1}X^*$) y previamente al decaimiento β . Sin embargo este tipo de decaimientos ocurren en un tiempo muy corto luego de la irradiación (entre 10^{-16} y 10^{-12} segundos aproximadamente), por lo cual PGNAA no es una técnica tan difundida. Por otra parte, el AAN convencional analiza la radiación gamma proveniente del núcleo excitado que se obtiene luego del decaimiento β , (${}^{A+1}_{Z\pm 1}X^*$). Por lo tanto, para que los isótopos se puedan detectar mediante AAN es necesario que formen un isótopo que pueda decaer por decaimiento β a un nivel distinto del fundamental del

núcleo de llegada (${}^{A+1}_{Z\pm 1}X$). Esta secuencia de reacciones nucleares se puede apreciar más claramente en la figura 2.3a).

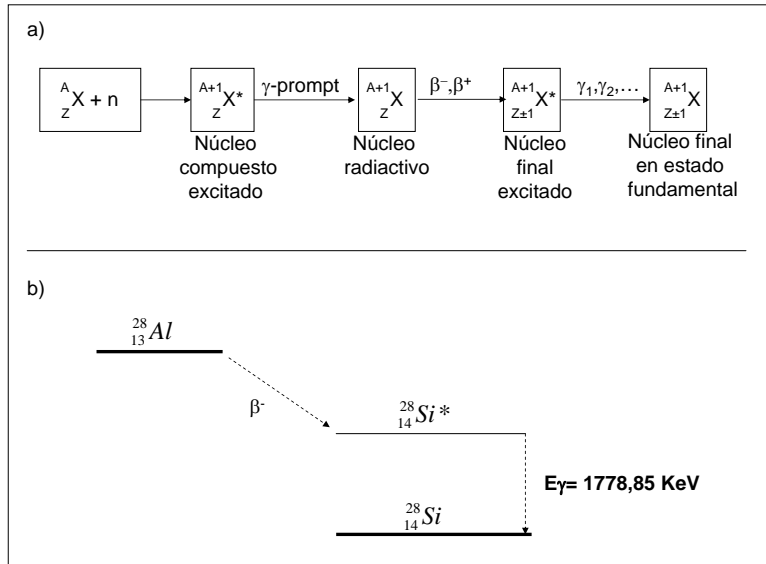


Figura 2.3: a) Reacciones Nucleares involucradas en las técnicas de PG-NAA y AAN. b) Esquema de niveles de energía para el Al en AAN.

En particular, el isótopo ${}^{27}_{13}Al$ del aluminio es el que se encuentra en estado natural. Para dicho isótopo, una vez capturado el neutrón y emitidos los γ -prompt, se tiene un núcleo radiactivo ${}^{28}_{13}Al$ que decae por decaimiento β^- al núcleo excitado ${}^{28}_{14}Si^*$ del silicio, que a su vez emite radiación gamma de 1778,85 KeV de energía para pasar al estado fundamental ${}^{28}_{14}Si$, como se explica en la figura 2.3b)[57].

Las irradiaciones y las mediciones deben realizarse teniendo en cuenta los tiempos de vida media $\tau_{1/2}$ de cada isótopo que se obtendrá, es decir, el tiempo en el cual la población del isótopo en cuestión decae a la mitad.

Por ejemplo, en el caso del isótopo ${}^{28}_{13}Al$ la vida media es de 2,24 mi-

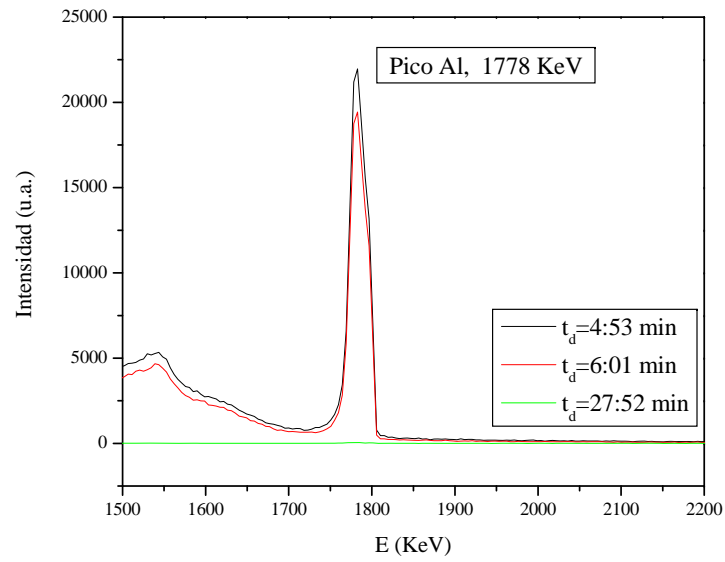


Figura 2.4: Pico de 1778 KeV, correspondiente al decaimiento de Al por AAN, para distintos tiempos de decaimiento, t_d .

nutos, esto quiere decir que transcurrido ese tiempo la mitad de dichos núcleos ya se convirtió en $^{28}_{14}\text{Si}^*$, por lo tanto, si las mediciones se realizan luego de transcurridos varios $\tau_{1/2}$ (por ejemplo luego de 20 minutos), no se detectarán los decaimientos γ provenientes de los núcleos $^{28}_{14}\text{Si}^*$. Las mediciones para la detección de dichos γ debe realizarse en un tiempo cercano a $\tau_{1/2}$ ó $2\tau_{1/2}$. Esto puede verse en la figura 2.4 donde se observa la parte del espectro de AAN en la zona del pico de 1778,85 KeV, para distintos tiempos de decaimiento (t_d).

2.3. Tratamientos Térmicos

Los tratamientos térmicos consisten de tres etapas: recocido, templado y envejecimiento natural (EN). Existe también un tratamiento térmico o etapa posterior al envejecimiento natural, que es el tratamiento térmico de envejecimiento artificial (TT).

Como se muestra en la figura 2.5a en la etapa del recocido la muestra se mantiene a una temperatura de tratamiento (T_t) durante un cierto tiempo (t_t) y luego se enfría rápidamente hasta una temperatura final (T_f) que suele ser temperatura ambiente. La etapa posterior al templado, en la que la muestra se mantiene a temperatura ambiente, se denomina envejecimiento natural. El tiempo que se deja a la muestra envejecer naturalmente, puede ser un factor de relevancia en los procesos de precipitación de ciertas aleaciones, como por ejemplo en sistema Al-Mg-Si [60].

De acuerdo a la duración del recocido, éste se puede clasificar de la siguiente forma:

- Homogeneizado (TH): como se observa en la figura 2.5a este tipo de recocido se realiza a temperaturas altas (mayores a 500°C) y durante

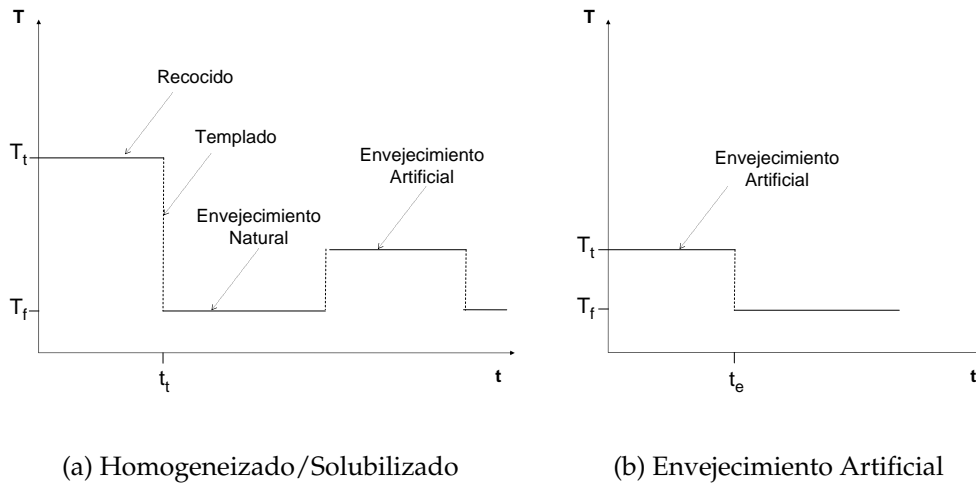


Figura 2.5: Etapas de un tratamiento térmico. a) Los tratamientos de Homogeneizado (t_t largo) y Solubilizado (t_t corto) se realizan a temperaturas altas. b) El envejecimiento artificial se realiza a una T_t menor.

un tiempo prolongado (uno o varios días), con el objetivo de que los aleantes difundan en la matriz y se distribuyan de forma homogénea.

- Solubilizado (TS): este recocido se realiza para eliminar efectos generados por el envejecimiento natural o artificial, como por ejemplo la formación de precipitados; o por otro tipo de modificación como por ejemplo la introducción de dislocaciones como resultado de un ensayo mecánico. El recocido se realiza a una temperatura similar a la del homogeneizado (aproximadamente de 500°C en este trabajo) y durante un tiempo corto (15 minutos).

Por su parte, el tratamiento térmico de envejecimiento artificial se efectúa luego de alguno de estos dos tratamientos (homogeneizado o solubilizado) y se realiza a una temperatura menor que la de los recocidos, pero

mayor que la temperatura ambiente, como se aprecia en la figura 2.5b. Típicamente para las aleaciones termoenvejecibles de aluminio la temperatura de este tipo de tratamiento suele estar entre 150 y 200°C. A mayor tiempo de envejecimiento artificial (t_e), mayor es la difusión producida, dando lugar a una precipitación diferente para cada valor de t_e .

2.4. Ensayos Mecánicos

La máquina en la que se realizaron los ensayos mecánicos (INSTRON 5563) consta de una cámara dentro de la cual se hallan dos mordazas que sujetan la muestra, como se observa en la figura 2.6. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y previamente a efectuar los tratamientos térmicos de envejecimiento artificial.

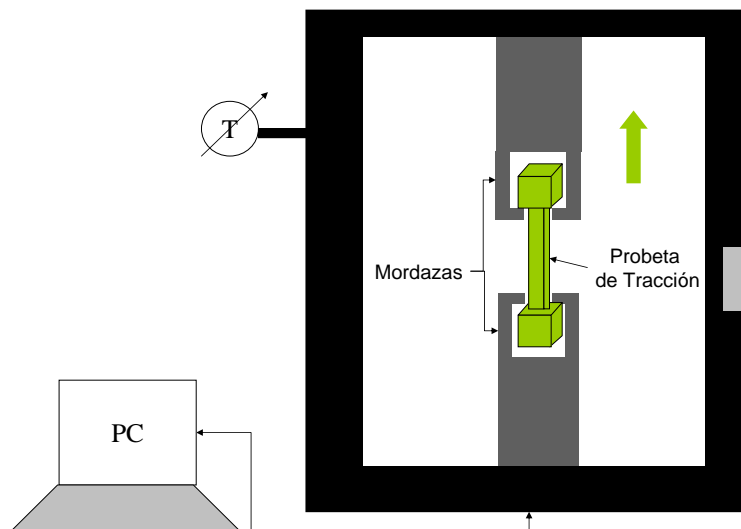


Figura 2.6: Máquina de ensayos mecánicos (INSTRON).

Los ensayos se realizaron con el objetivo de deformar plásticamente para introducir dislocaciones antes de efectuar los tratamientos térmicos de envejecimiento artificial, de modo de fomentar la difusión del soluto durante los mismos o también de proveer sitios para la nucleación heterogénea de precipitados.

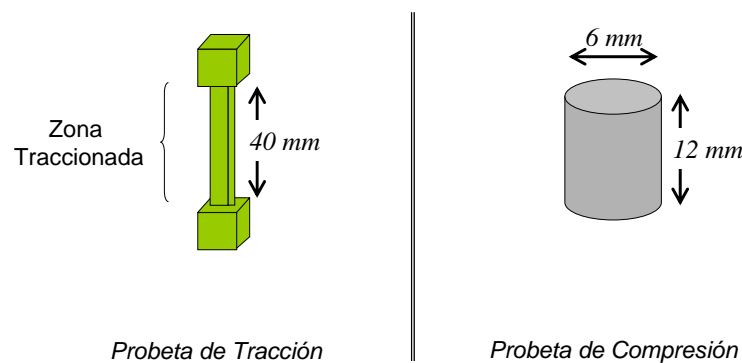


Figura 2.7: Forma y dimensiones aproximadas de las probetas de tracción y compresión

Las probetas de compresión se fabricaron de forma cilíndrica con el torno, en tanto que las probetas de tracción se obtuvieron a partir de un paralelepípedo cuyo espesor fue luego rebajado en la zona central mediante electroerosión para alcanzar la forma deseada, es decir, una probeta con extremos más anchos que se puedan sujetar con las mordazas de la máquina. Las dimensiones de la zona traccionada fueron aproximadamente de 40mm de largo y 12 mm² la superficie transversal a la dirección de tracción. Un esquema de cada una de las probetas y sus dimensiones aproximadas se muestra en la figura 2.7.

En cada ensayo mecánico, la primera etapa de la compresión (o tracción, según fuera el caso) no se tenía en cuenta ya que correspondía a la

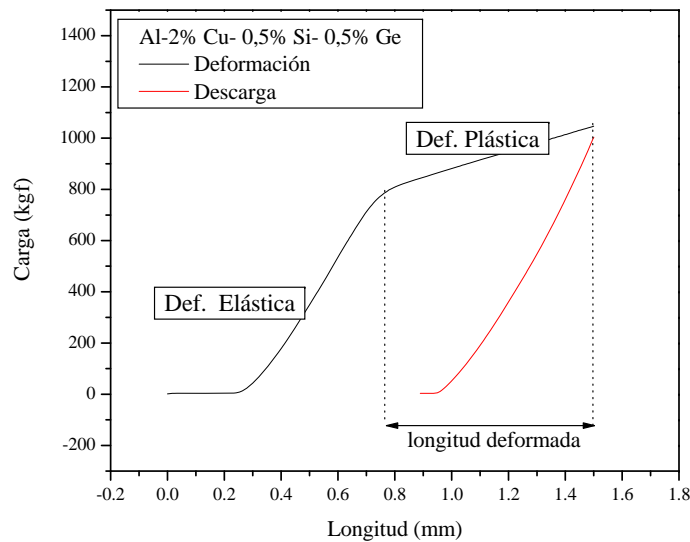


Figura 2.8: Curva de Carga en función de la Longitud deformada. Se observan los distintos regímenes de deformación.

deformación elástica de la probeta. La deformación de interés era la deformación plástica, que comenzaba cuando la curva de tensión-deformación mostraba un cambio de pendiente, como se muestra en la figura 2.8. A partir de ese instante se continuaba el proceso hasta reducir (en el caso de la compresión) o aumentar (en el caso de la tracción) la longitud total de la muestra en un dado porcentaje de su longitud inicial. Por ejemplo para una muestra que mide inicialmente 1 cm y se la quiere deformar en compresión un 8 %, una vez alcanzado el inicio de la deformación plástica, hay que seguir deformando hasta que la longitud deformada plásticamente sea de 0,8 mm. Cabe aclarar que en las muestras de tracción debe tomarse como longitud inicial la zona angosta de la probeta, es decir, las cabezas de las que se sujeta la muestra no deben tomarse en cuenta ya que no están en la zona que sufre la deformación.

Los ensayos de tracción fueron más delicados de llevar a cabo con éxito

ya que la velocidad con la que se traccionaba debía ser baja para evitar que la muestra se fracture. También era importante que la muestra no tuviera poros ni en su superficie ni en el interior del material, puesto que los poros son importantes concentradores de tensiones. Sin embargo, a pesar de la especial atención puesta en dichas cuestiones, en muchas ocasiones las muestras se fracturaron antes de alcanzar la deformación plástica esperada, generalmente debido a poros en el interior del material. Por lo tanto la mayoría de los ensayos realizados se hicieron en compresión.

2.5. Mediciones de Dureza

La medición de dureza de un material consiste en punzar el material con una punta que es empujada mediante una carga previamente calibrada. Al penetrar la superficie del material, la punta genera una impronta de un cierto tamaño. El tamaño de la impronta tiene una relación inversa con la dureza del material, es decir, mientras más duro sea el material, menor será la penetración de la punta a una dada carga, por lo tanto la impronta será más chica que para un material más blando .

Existen distintas variantes de medición de dureza de acuerdo a la magnitud de la carga a aplicar, el tamaño de la muestra y la forma de la punta utilizada. Por ejemplo, no se puede medir la dureza en un vidrio de la misma forma que se mide en un metal como el aluminio o en una aleación de alta dureza como el acero. En cada uno de estos casos la carga máxima que se puede aplicar es distinta y también lo es el espesor mínimo que debe tener la muestra. En mediciones de dureza tipo Brinell u otras usualmente utilizadas en materiales de alta dureza, se requiere un espesor grande en las probetas de aluminio, por lo tanto, en este trabajo, la dureza

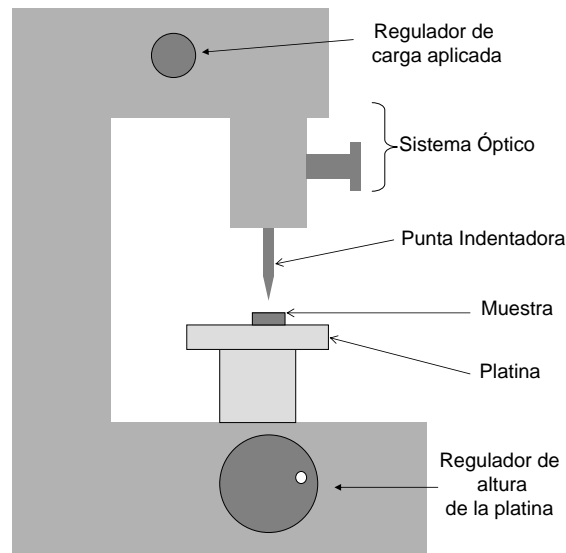


Figura 2.9: Esquema del durómetro Vickers.

ha sido medida en casi todas las muestras mediante un microdurómetro Vickers, con el fin de economizar material. Si bien la escala Vickers permite medir en regiones muy pequeñas (como por ejemplo dentro de un precipitado micrométrico) la desventaja de este durómetro, si se desea obtener un valor de dureza global del material, es que deben realizarse varias mediciones (por lo menos 5) para obtener un valor promedio representativo del material. Las mediciones de dureza Vickers se realizaron en un micrómetro marca Mitutoyo, con una punta piramidal, como el que se muestra en la figura 2.9, aplicando una carga de 100g [61].

La impronta obtenida es como la que se muestra en la figura 2.10. Tiene forma de rombo, en el cual se miden las diagonales (D_1 y D_2), se las promedia, y este valor se relaciona con un valor de dureza ya calibrado por los fabricantes del equipo. Cada rombo se visualiza mediante un microscopio

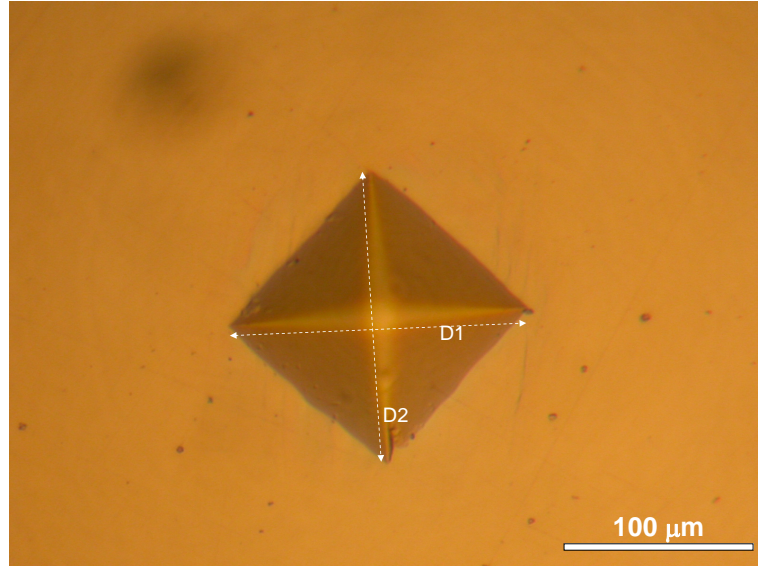


Figura 2.10: Foto de una impronta Vickers en una aleación.

óptico incorporado al durómetro.

Las muestras de aluminio tenían aproximadamente 1mm de espesor y fueron pulidas con lija 600 y "lapping paper" de hasta 3 μm para lograr la calidad superficial adecuada que permitiera medir con precisión el tamaño de la impronta.

2.6. Microscopía Electrónica de Transmisión. Caracterización Microestructural.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por su sigla en inglés), como su nombre lo indica, es una técnica a través de la cual se puede visualizar el interior de un material haciendo incidir electrones sobre una muestra. Las imágenes se forman con los electrones que atraviesan

el material. El microscopio utilizado fue un Philips CM200 cuya resolución puntual es de 0,19 nm. Se trabajó a con una tensión de 200 kV. Un esquema de su constitución interna se puede apreciar en la figura 2.11. El microscopio consiste en una columna en cuyo extremo superior se halla un cañón de electrones, seguido de un primer juego de lentes (dichas lentes son magnéticas ya que se trabaja con electrones y no con luz) que forman el haz de electrones.

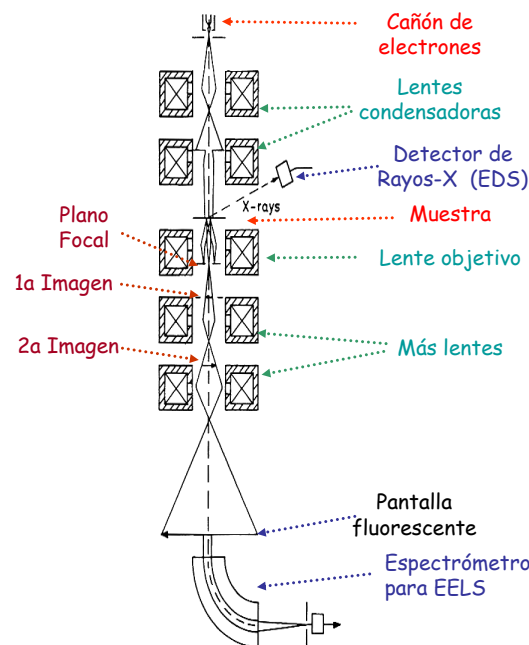


Figura 2.11: Esquema de un microscopio electrónico de transmisión

El microscopio tiene dos modos de trabajo: el modo imagen y el modo difracción. Cuando se trabaja en el modo imagen, se observa a la salida la imagen propiamente dicha del material, que es la que se forma en el “plano imagen” (1^{ra} imagen) de la lente objetivo. Por el contrario, si se

trabaja en modo difracción la imagen final que se observa en la pantalla fluorescente, es la del patrón de difracción que se forma en el plano focal de la lente objetivo. Los juegos de lentes subsiguientes proyectan la imagen o el patrón de difracción en una pantalla fluorescente.

Al microscopio se le pueden adicionar algunos equipos como cámaras CCD para la captura digital de las imágenes o analizadores como el detector de rayos-X (EDS) mediante el cual se puede caracterizar la composición. El EDS recibe los rayos-X que se generan en el material debido a la interacción de los electrones con los orbitales internos de los átomos del material estudiado (como se verá en la sección “Microanálisis”). Otro analizador que puede agregarse es el espectrómetro de pérdida de energía de los electrones (EELS). Este espectrómetro se ubica debajo de la pantalla fluorescente y detecta la energía que pierden los electrones según la región de la muestra en la que hayan incidido. De esta manera permite realizar, por ejemplo, mapeos de composición o espesor (ver sección “Métodos de Determinación del Espesor”).

Las ventajas de la microscopía de transmisión son principalmente que posee una alta resolución (del orden de unos pocos Angstroms o incluso menor) y que se puede ver el interior del material obteniéndose también información sobre la estructura, la orientación cristalina, los defectos del material (bordes de grano, dislocaciones, etc) y los precipitados de diversas fases. Por otra parte las regiones del material que pueden observarse, son muy pequeñas y esto puede llegar a ser una limitación en algunos casos. Otra desventaja es la dificultad que conlleva obtener una muestra lo suficientemente delgada, de modo tal que los electrones que, típicamente, son acelerados por una tensión de 200 KV logren atravesar el material. Por ejemplo, en una muestra de Al ($Z = 13$), el espesor máximo que se puede

observar es aproximadamente de 300 nm, en tanto que para muestras con mayor Z el espesor máximo observable será menor (~ 100 nm).

2.6.1. Preparación de la muestra para TEM

Para obtener muestras con una zona delgada adecuada las muestras deben someterse a alguna clase de pulido. Uno de los métodos más usados es el pulido electroquímico que consiste en la aplicación simultánea de una tensión eléctrica y el flujo de un electrolito [62].

Las muestras se cortan en forma de disco, de 3 mm de diámetro y de 1 mm de espesor inicial. Luego se pulen mecánicamente con lija 600 hasta alcanzar un espesor de aproximadamente 200 μm antes del pulido electroquímico.

El principal objetivo del pulido electroquímico es generar en el medio de la muestra, una zona lo suficientemente delgada de modo que el haz de electrones del microscopio pueda atravesarla. Para ello, se hacen incidir sobre la muestra 2 chorros de electrolito y se aplica una tensión eléctrica entre la muestra y el electrolito. Este proceso va poco a poco decapando la superficie.

El electrolito utilizado fue una solución base metanol (85 %), de ácido sulfúrico (8 %), ácido fluorhídrico (2 %) y glycerol (5 %). Los pulidos electroquímicos se realizaron en un equipo de “doble jet” (marca TENUPO 3) en el que el electrolito se refrigera suavemente (hasta una temperatura de -30°C aproximadamente) mediante una serpentina por la que fluye nitrógeno líquido. Es importante que el electrolito esté frío (por lo menos a -20°C), ya que si la temperatura sube el pulido puede ser muy agresivo.

El disco del material a pulir se ubica en un portamuestras alineado de modo tal que los chorros del electrolito incidan perpendicularmente a la

superficie de la muestra y en el centro de la misma, como se grafica en la figura 2.12

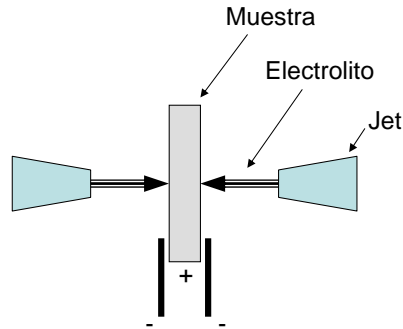


Figura 2.12: Proceso de pulido electroquímico. La muestra se observa de perfil.

Mediante el pulido electroquímico se genera un agujero en el medio de la muestra cuyos bordes presentan un perfil en forma de cuña como el que se observa en la figura 2.13.

La región delgada obtenida en los bordes del agujero que se muestra en la figura 2.13 es la que se puede observar en el microscopio. Sin embargo, si se observa una zona más cercana al borde o más lejana, el espesor será distinto. El espesor también varía de acuerdo a cuán pronunciada sea la cuña. La imagen que se muestra en la figura 2.13 es la de una cuña ideal pero en la realidad no siempre se obtiene un agujero de bordes “afilados”. Por esto, el verdadero espesor de la región de la muestra que está siendo observada no es algo que se sepa a priori ni es fácilmente estimable. De hecho es un dato de mucha utilidad para la caracterización de un material y los métodos accesibles hasta el momento para definir el espesor local de la muestra son generalmente tediosos o poco precisos. Uno de los métodos

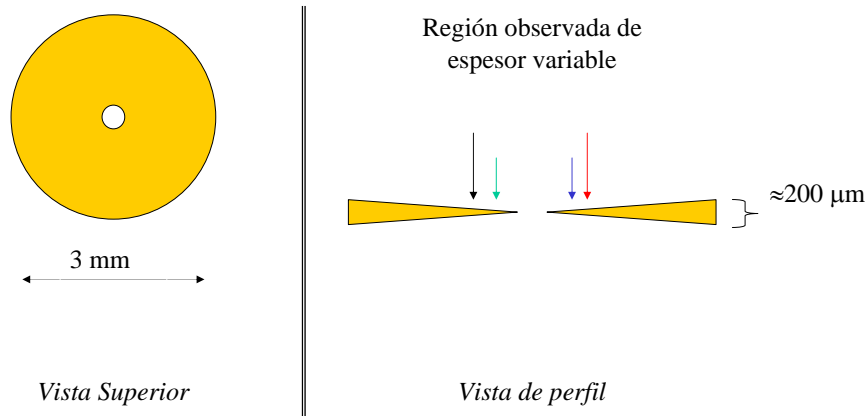


Figura 2.13: Esquema de una muestra pulida para TEM. Se observa una vista superior (izq.) y un perfil del espesor de la muestra (der.).

más conocidos es el de Kelly et al. que se basa en la observación de los patrones de difracción de haz convergente (“Convergent Beam Electron Diffraction”, CBED) en condición de dos haces [63]. Para comprender en qué consisten dichos patrones de difracción es necesario primero conocer las diferencias entre un patrón de difracción tradicional o de haz paralelo y uno de CBED, como se explicará más adelante.

2.6.2. Modos de Operación: Imagen-Difracción

Como ya se mencionó, la lente objetivo toma los electrones que emergen de la muestra y los converge formando el primer patrón de difracción (1^{er} PD) en el plano focal de la lente objetivo, como se puede apreciar en la figura 2.14. Usualmente se utiliza la apertura de objetivo para aumentar el contraste en Modo Imagen (figura 2.14a). De este modo los haces presentes en el PD luego se recombinan para dar lugar a la primera imagen que

se forma en el plano imagen de dicha lente.

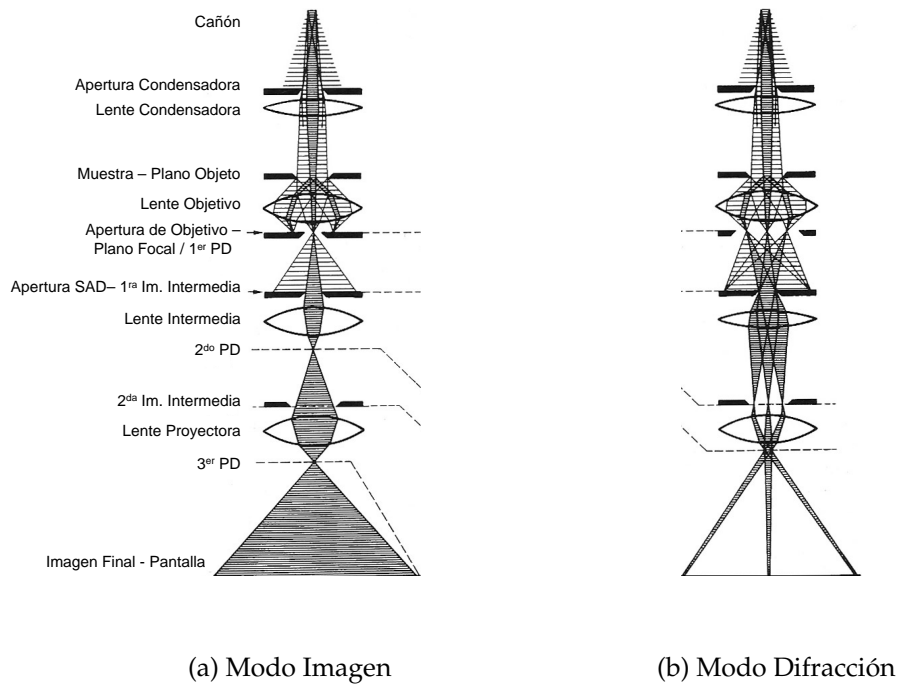


Figura 2.14: Modos de Operación de Microscopio.

Se puede ver, comparando las figuras 2.14a y 2.14b, que para observar la imagen solo se permite el paso del haz central (o transmitido) presente en el plano focal de la lente objetivo. Es decir la imagen se forma con los electrones que no sufrieron difracción en los planos cristalográficos del material. En tanto que en el Modo Difracción (figura 2.14b), se observan también los haces difractados. Modificando el foco de las lentes que se hallan a continuación (lentes intermedias), el PD se proyectará en el plano de la pantalla fluorescente.

Apertura de Selección de Área

La apertura de selección de área o más comúnmente conocida como SAD, por su sigla en inglés (Selected Area Diffraction) se utiliza para seleccionar una región de la muestra cuyo PD se desea observar.

Esto es de utilidad en muchas situaciones como por ejemplo, cuando hay distintos granos y se quiere ver la orientación cristalográfica de cada uno de ellos individualmente, cuando la muestra está doblada generando un PD confuso o cuando el haz es tan intenso que puede dañar la pantalla.

2.6.3. Difracción. Ley de Bragg. Eje de Zona y condición de 2 Haces. Patrones de difracción.

Difracción en un plano de átomos.

Para entender la formación de los patrones de difracción, es necesario primero estudiar la difracción en un plano de átomos. Para ello, se puede considerar el plano de átomos de la figura 2.15a, en donde se aprecia una onda incidente cuyo vector de onda es \bar{k}_I y una onda difractada cuyo vector de onda es \bar{k}_D .

Considerando, además, que el scattering es elástico, la energía de los electrones incidentes no sufre prácticamente cambios en el proceso, por lo tanto los vectores de onda quedan relacionados por la siguiente expresión:

$$|\bar{k}_I| = |\bar{k}_D| = \frac{1}{\lambda}, \quad (2.1)$$

donde λ es la longitud de onda de los electrones incidentes.

Gráficamente, se puede apreciar (figura 2.15b) que los vectores de onda \bar{k}_I y \bar{k}_D están relacionados de acuerdo a:

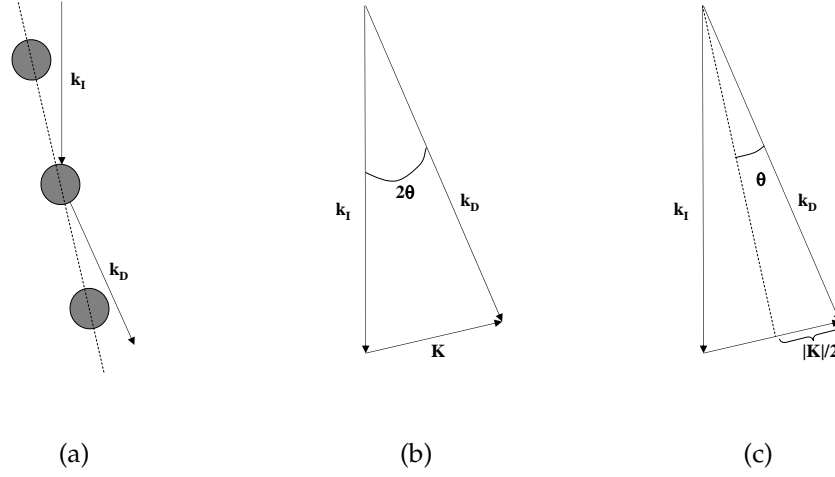


Figura 2.15: Difracción de un haz al atravesar un plano de átomos.

$$\bar{K} = \bar{k}_D - \bar{k}_I \quad (2.2)$$

Esto significa que el vector \bar{K} queda determinado a partir del cambio de dirección del vector \bar{k}_I al difractarse, y es normal al plano atómico.

Haciendo trigonometría, como se muestra en la figura 2.15c, se deduce que:

$$\sin \theta = \frac{|\bar{K}|/2}{|\bar{k}_D|}, \quad (2.3)$$

donde θ es el semiángulo entre los vectores \bar{k}_I y \bar{k}_D . La ecuación 2.3, puede reescribirse como:

$$|\bar{K}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (2.4)$$

Esta expresión relaciona el semiángulo de dispersión (θ) con los vectores de onda \bar{k}_I y \bar{k}_D . Cabe destacar que, dado que λ posee unidades de

longitud, tanto el vector \bar{K} , como los vectores \bar{k}_I y \bar{k}_D tienen unidades de inversa de longitud, por lo tanto pertenecen al espacio recíproco.

Ley de Bragg en una red cristalina. Interferencia constructiva.

Si tomamos dos planos atómicos, separados por una distancia interplanar d dispuestos como en la figura 2.16 y dos haces incidentes (R_1 y R_2), la diferencia de caminos ópticos (Δl) entre ambos haces está dada por la suma de los segmentos \overline{AC} y \overline{CD} :

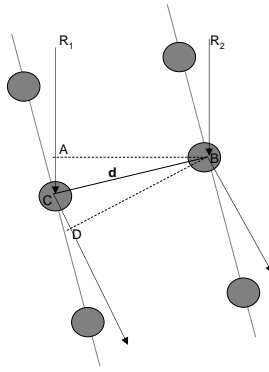


Figura 2.16: Diferencia de caminos ópticos entre dos haces, al atravesar dos planos cristalinos.

$$\Delta l = \overline{AC} + \overline{CD} = 2d \sin \theta \quad (2.5)$$

Cuando el ángulo θ coincide con el ángulo de Bragg (θ_B), la diferencia de caminos ópticos entre R_1 y R_2 es justamente un número entero (n) de longitudes de onda. Por lo tanto la diferencia de caminos ópticos resulta:

$$\Delta l = 2d \sin \theta_B = n\lambda \quad (2.6)$$

Esta ecuación se puede reescribir como:

$$2 \sin \theta_B = \frac{n\lambda}{d}, \quad (2.7)$$

que es la ecuación conocida como Ley de Bragg. Esta ley muestra para qué ángulos la interferencia va a ser constructiva al atravesar un cristal.

Si tomamos la Ley de Bragg con $n = 1$ y lo unimos a la ecuación 2.4 podemos ver que:

$$2 \sin \theta_B = \lambda |\bar{K}| = \frac{\lambda}{d}, \quad (2.8)$$

es decir que para $\theta = \theta_B$, el vector \bar{K} tiene un valor especial:

$$|\bar{K}| = \frac{1}{d} \quad (2.9)$$

Los vectores \bar{K} asociados a cada plano son vectores de la red recíproca.

Red Recíproca.

Toda red cristalina tiene asociada una red recíproca. Un plano (hkl) en la red real, estará representado en la red recíproca por vectores de módulo $1/d_{hkl}$, normales a dicho plano. La magnitud d_{hkl} es la distancia interplanar entre los mencionados planos (hkl) . La red real es la que contiene a la estructura de átomos en tanto que la red recíproca es la formada por los vectores de difracción de las ondas al atravesar el cristal.

Una forma genérica de describir un vector de la red real es:

$$\bar{r} = n_1 \bar{a} + n_2 \bar{b} + n_3 \bar{c}, \quad (2.10)$$

donde \bar{a} , \bar{b} y \bar{c} son los vectores que definen la celda unidad y n_1 , n_2 y n_3 son números enteros. Los módulos de los vectores \bar{a} , \bar{b} y \bar{c} se denominan “parámetros de red” de la estructura.

Por otro lado, un vector genérico de la red recíproca se puede escribir como:

$$\bar{r}^* = m_1 \bar{a}^* + m_2 \bar{b}^* + m_3 \bar{c}^*, \quad (2.11)$$

siendo \bar{a}^* , \bar{b}^* y \bar{c}^* los vectores que definen la celda unidad de la red recíproca y m_1 , m_2 y m_3 números enteros.

Los vectores \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} , \bar{a}^* , \bar{b}^* y \bar{c}^* cumplen con las siguientes propiedades:

$$\bar{a}^* \cdot \bar{a} = 1; \bar{b}^* \cdot \bar{b} = 1; \bar{c}^* \cdot \bar{c} = 1 \quad (2.12)$$

$$\bar{a}^* \cdot \bar{b} = \bar{a}^* \cdot \bar{c} = \bar{b}^* \cdot \bar{c} = \bar{b}^* \cdot \bar{a} = \bar{c}^* \cdot \bar{a} = \bar{c}^* \cdot \bar{b} = 0. \quad (2.13)$$

Estas propiedades se pueden encontrar descritas más detalladamente en la bibliografía [64][65].

Nuevamente, volviendo al caso particular ya mencionado de un plano en el espacio real que corta a los ejes \bar{a} , \bar{b} y \bar{c} en $(1/h)$, $(1/k)$ y $(1/l)$ respectivamente, ese plano se define como el plano (hkl) y va a estar representado en el espacio recíproco por un vector:

$$\bar{g} = h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*, \quad (2.14)$$

y el módulo del vector de \bar{g} estará relacionado con la distancia interplanar d_{hkl} de la familia de planos de tipo (hkl) de la siguiente manera:

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\bar{g}|} \quad (2.15)$$

Construcción de Ewald.

La construcción o esfera de Ewald es una construcción geométrica que ayuda a determinar qué haces van a observarse en los patrones de difracción del TEM. La construcción de Ewald consiste en una esfera de radio $1/\lambda = |k_I| = |k_D|$, como se muestra en la figura 2.17.

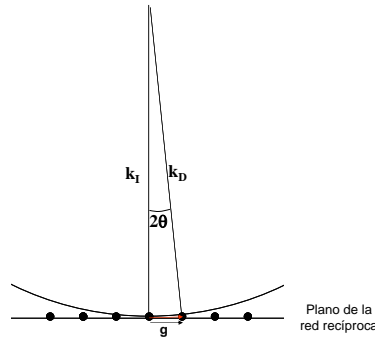


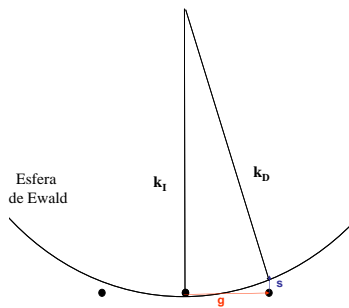
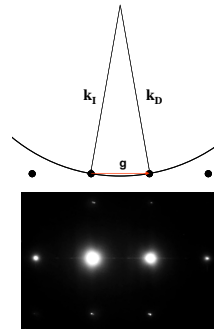
Figura 2.17: Esfera de Ewald en el microscopio de transmisión.

Considerando que , para electrones cuya energía está en el orden de centenas de KeV ($\lambda_{(200KeV)} = 0,0025nm$), se tiene que $\lambda \ll a$ (donde a es el parámetro de red de alguna estructura cristalina). Además, el módulo de \bar{g} va a ser del orden de $1/a$ y esto significa que $|\bar{g}| \ll |\bar{k}_I|$, por lo que se deduce que θ es muy pequeño. Así, teniendo en cuenta que 2θ es muy pequeño, la ley de Bragg nos lleva a la siguiente expresión:

$$2\theta = \frac{\lambda}{d}. \quad (2.16)$$

Eje de Zona y Condición de 2 Haces.

Idealmente, las reflexiones que se van a observar en un patrón de difracción son solamente aquellas correspondientes a los puntos de la red recíproca que tocan la esfera de Ewald. Estos puntos son como pequeñas barras perpendiculares al plano, debido a la geometría de la muestra de TEM. Esto permite que sean observables ciertas reflexiones que no están exactamente sobre el plano y la esfera de Ewald a la vez. Así se puede definir el parámetro de desviación \bar{s} , que es la distancia entre una dado punto en el plano de la red recíproca y la esfera de Ewald, como se puede apreciar en la figura 2.18a.

(a) Vector de Desviación \bar{s} .

(b) Condición de 2 Haces.

Figura 2.18: Esfera de Ewald. a) No se cumple la condición exacta de Bragg. b) Condición exacta de Bragg ($\bar{s} = 0$).

Cuando el vector de desviación de una dada reflexión es nulo, se dice que esa reflexión está en condición exacta de Bragg. Un ejemplo de esta situación es la llamada “condición de 2 haces”, como se muestra en la figura 2.18b, en la se observan solamente dos haces intensos (el haz transmitido y el difractado), en tanto que el resto de las reflexiones tienen intensidad

mucho menor.

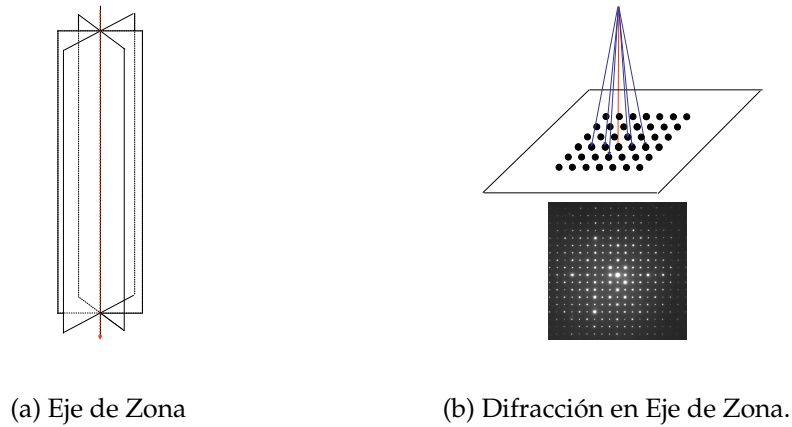


Figura 2.19: Condición de eje de zona. a) Esquema de intersección de los planos en eje de Zona. b) Patrón de difracción.

Sin embargo, en la mayoría de los patrones de difracción que se obtiene en el TEM, los haces difractados están fuera de la condición exacta de Bragg. Tal es el caso de los patrones de difracción en “eje de zona” o ZA (del inglés “Zone Axis”). Un “eje de zona” es la intersección de un conjunto de planos cristalográficos, como se muestra en la figura 2.19a. Cuando el “eje de zona” está paralelo al haz de electrones, el patrón de difracción se observa como en la figura 2.19b, donde los haces difractados no quedan sobre la esfera de Ewald y, por lo tanto, mientras más lejos del haz transmitido estén las reflexiones, mayor será el vector de desviación y menor la intensidad de dichos haces.

Longitud de Cámara.

La distancia L que se señala en la figura 2.20 es la Longitud de Cámara, que es la distancia equivalente entre muestra y patrón de difracción si no hubiera lentes. También se señala en la figura 2.20 la distancia x entre dos reflexiones del patrón de difracción (000) y (hkl) que aparecen sobre la pantalla, y el ángulo 2θ entre reflexiones.

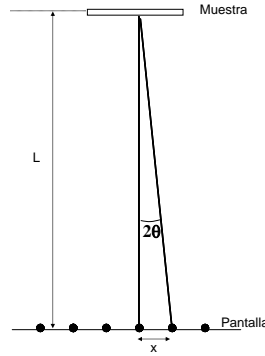


Figura 2.20: Disposición muestra-pantalla que determina la relación entre L y x .

De acuerdo a la figura 2.20 y a la ecuación 2.16, se obtienen las siguientes relaciones que vinculan a la longitud de cámara con las distancias interplanares:

$$2\theta = \frac{x}{L} = \frac{\lambda}{d} \quad (2.17)$$

es decir:

$$L = \frac{xd}{\lambda} \quad (2.18)$$

Una vez calibrada L con reflexiones conocidas se usa para medir distancias interplanares a partir de patrones de difracción:

$$d = \frac{L\lambda}{x}. \quad (2.19)$$

Patrones de difracción en Aluminio.

Estudiando las propiedades de las ecuaciones 2.12 y 2.13, se puede ver que para las redes cristalinas cúbicas, la red recíproca correspondiente también será una red cúbica. En particular, el aluminio posee una estructura **fcc** (estructura cúbica centrada en las caras) como la que se presenta en la figura 2.21a, por lo que es de interés conocer su red recíproca y cómo será el patrón de difracción que se ve en el TEM según la orientación cristalográfica en la que se halle la muestra.

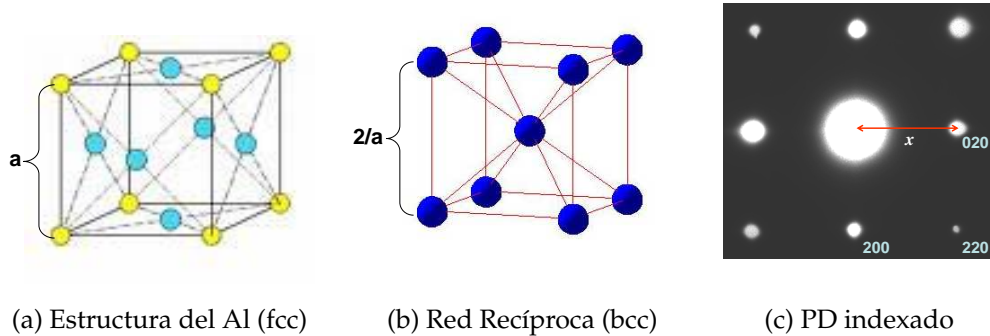


Figura 2.21: a) Estructura cristalina del Al. b) Red recíproca. c) Patrón de difracción en eje de zona [001]. Las reflexiones se indexan midiendo las distancias al centro (ec. 2.19).

La red recíproca de la **fcc** es la **bcc** (cúbica centrada en el cuerpo), como

la que puede verse en la figura 2.21b.

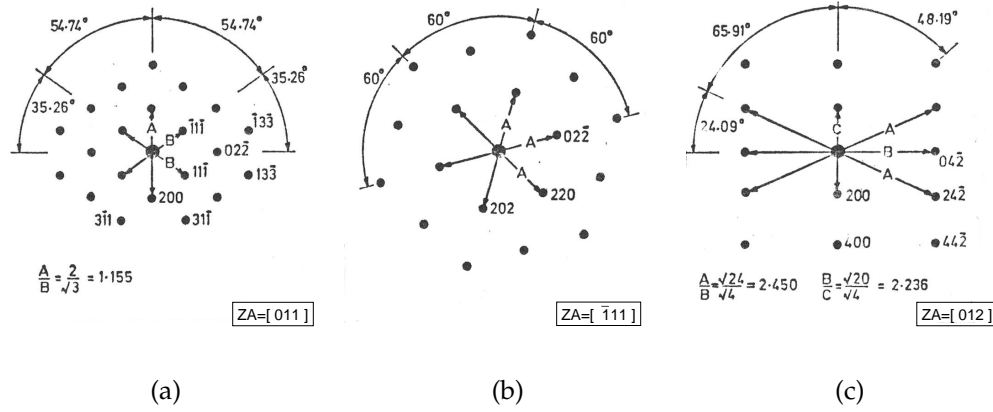


Figura 2.22: PD indexados en algunos ejes de zona. Se observan los ángulos y las relaciones de las distancias entre las distintas reflexiones.

Teniendo en cuenta esto, se deduce que los patrones de difracción que se observen en el microscopio sobre una muestra de Al van a corresponder a algún plano de la red **bcc**. Es decir, cuando la muestra esté por ejemplo en la orientación $[001]$, se observará el plano de la red **bcc** cuya normal es la dirección $[001]$, ya que el haz de electrones está incidiendo paralelo a dicha dirección y por ende la esfera de Ewald es tangente al plano normal a esa dirección (figura 2.21c). Allí cada reflexión en el patrón representa un plano de átomos en la red real, y los índices (hkl) de cada una de estas reflexiones se obtienen a partir de la ecuación 2.15 y considerando que la distancia interplanar d_{hkl} se define como:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (2.20)$$

,donde a , b y c son los parámetros de red. La ecuación 2.20 es válida para estructuras en las que los vectores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} son ortogonales, es decir,

estructuras cúbicas ($a = b = c$), tetragonales ($a = b \neq c$) u ortorrómbicas ($a \neq b \neq c$).

Por ejemplo, en una estructura cúbica, la distancia interplanar de los planos (200) va a ser igual que la de los planos (020) y de acuerdo a la ecuación 2.20 se calcula de la siguiente forma:

$$d_{200} = d_{020} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{2}{a}\right)^2 + \left(\frac{0}{a}\right)^2 + \left(\frac{0}{a}\right)^2}} = a/2 \quad (2.21)$$

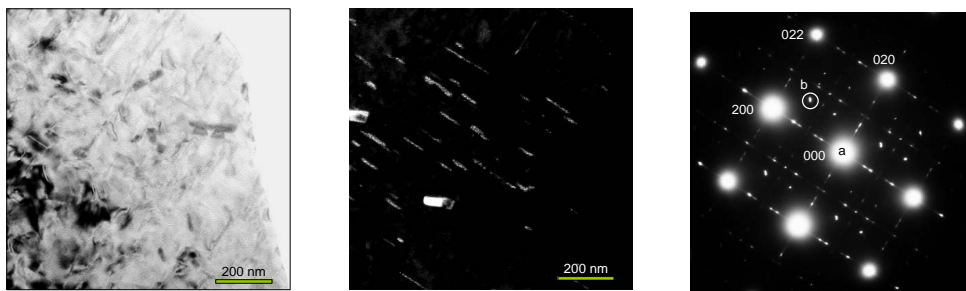
También es importante tener presente para indexar un patrón cuyo eje de zona se conoce, que el eje de zona es ortogonal a las normales de los planos que están en condición de Bragg.

En la figura 2.22 se muestran los patrones indexados de algunas de las orientaciones o ejes de zona que se observan con más frecuencia.

2.6.4. Técnica de Campo Oscuro (o “Dark Field”)

En todo PD, independientemente del tipo de muestra que se observe, se ve un punto central muy intenso formado por los electrones transmitidos, en tanto que los electrones difractados se distribuyen formando puntos o anillos de menor intensidad. Cuando se desea obtener una imagen en el microscopio, se pueden usar solamente los electrones transmitidos, solamente los electrones difractados o todos ellos. Para seleccionar con cuáles de estos electrones se formará la imagen es necesario utilizar la apertura de objetivo, que se halla en el plano focal de la lente objetivo, es decir, el plano en el que se forma el primer patrón de difracción, como se observa en la figura 2.14. Al colocar dicha apertura se impide el paso de los electrones de algún sector del PD. Si el haz que se selecciona es el haz central, la imagen que se forma se denomina imagen de campo claro ó BF (por su

sigla en inglés: “Bright Field”), en tanto que si se selecciona solamente algún haz o sector de electrones difractados en el PD la imagen se denomina de “Campo Oscuro” o DF (“Dark Field” en inglés) [63]. Para ello se inclina el haz incidente, de modo que el haz difractado sea paralelo al eje óptico del microscopio y de ese modo evitar aberraciones de las lentes.



(a) Campo Claro (BF) (b) Campo Oscuro (DF) (c) Patrón de Difracción (PD)

Figura 2.23: Formación de Imágenes: a) la imagen se forma con el haz transmitido (000). b) La imagen se forma con el haz “b” que se señala en c).

Un ejemplo de estos modos de formar la imagen en una muestra de Al-Cu-Mg-Si-Ge se aprecia en la figura 2.23 donde se puede ver una imagen de Campo Claro (figura 2.23a), obtenida con los electrones provenientes del haz transmitido que se señala en el patrón de difracción como (000) (figura 2.23c). Al formar la imagen con uno de los haces difractados (que se destaca en el PD como haz “b”) la imagen solo se forma con los electrones que se dispersan hacia ese punto. Por lo tanto solamente esas regiones de la muestra que provocaron la aparición del punto “b” en el PD son las que se ven intensas en la figura 2.23b, en tanto que el resto de la imagen no tiene intensidad.

2.6.5. Simulaciones de los Patrones de Difracción.

Como ya se mencionó, la técnica de Campo Oscuro sirve para destacar diversas características o sectores de una muestra (defectos, dislocaciones, fases, etc.).

Cuando el interés de la microscopía está puesto en la caracterización y reconocimiento de las distintas fases cristalinas que pueden aparecer, es de utilidad realizar simulaciones que muestren cómo las distintas fases que pueden aparecer en una aleación determinada, se presentan en los patrones de difracción, de acuerdo al eje de zona que se observe y la estructura cristalográfica de dicha fase.

Existen diversos programas que se pueden utilizar con esta finalidad. En particular, en el presente trabajo se utilizó el software “Electron Diffraction 3.6” desarrollado por Morniroli y col. [66]; y el “Desktop MicroscopistTM” desarrollado por Lucana Laboratories Inc. en el año 2000 que se encuentra en el NCEM (National Center for Electron Microscopy) perteneciente al LBNL (Lawrence Berkeley National Laboratory) en la ciudad de Berkeley, California, Estados Unidos.

Se ingresan los datos de las estructuras cristalográficas sobre las que se desea conocer el patrón de difracción y sus relaciones de orientación con la matriz. También hay que ingresar datos sobre las condiciones de observación como por ejemplo el voltaje de aceleración del microscopio, la longitud de cámara y eje de zona.

En la figura 2.24a se puede observar un PD en aluminio puro, en eje de zona [001] obtenido con el software de Morniroli utilizando el parámetro de red del Al que es de 0,4049 nm. En la foto de la figura 2.24b se observa un patrón equivalente obtenido en el microscopio en una aleación de aluminio con muy baja densidad de precipitados.

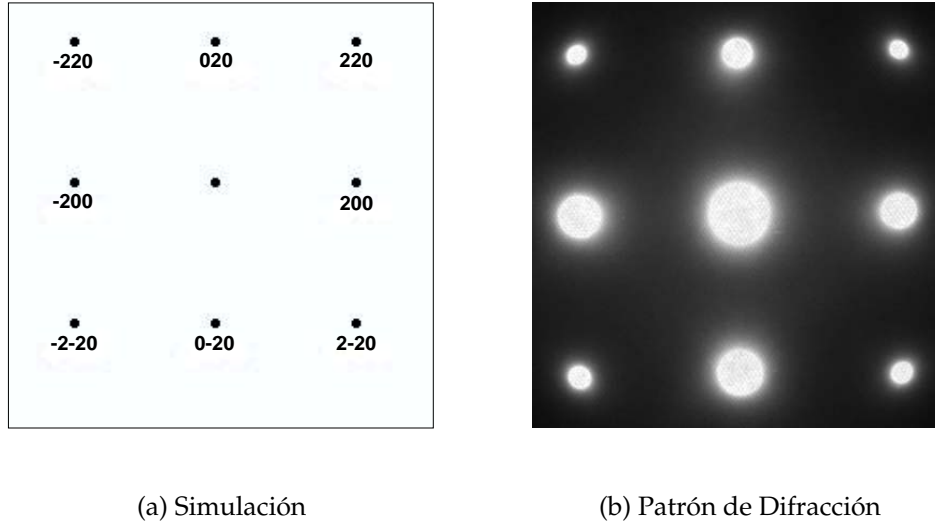


Figura 2.24: Comparación de una simulación y un PD obtenido en el microscopio en una matriz de Al en eje de zona [001].

En la figura 2.25a se puede observar un patrón de difracción correspondiente a una aleación de Al-Cu-Si-Ge, en $ZA=[001]$ [67]. En dicha imagen se encuentra simulado el patrón de difracción correspondiente a la matriz de Al (puntos negros) y las reflexiones asociadas a la difracción en los precipitados de la fase θ' (representadas con rombos), utilizando el programa "Desktop Microscopist". El tamaño de los símbolos es proporcional a la intensidad de la reflexión. En la figura 2.25b se indican además las reflexiones provenientes de la "doble difracción" que están marcadas con cruces. Estas reflexiones se generan cuando un haz difractado se vuelve a difractar en otro plano, tanto de la matriz como de otras fases presentes. La "doble difracción" puede diferenciarse de la difracción directa rotando la muestra al rededor del eje en el que se encuentra el haz transmitido y el haz que se sospecha que proviene de una "doble difracción". Si al rotar

la muestra el haz en cuestión desaparece, quiere decir que efectivamente provenía de una “doble difracción”, ya que si fuese generado por difracción directa, debería conservarse la “condición de Bragg” (condición de interferencia constructiva bajo la cual se genera un spot en el PD) al rotar sobre el eje mencionado.

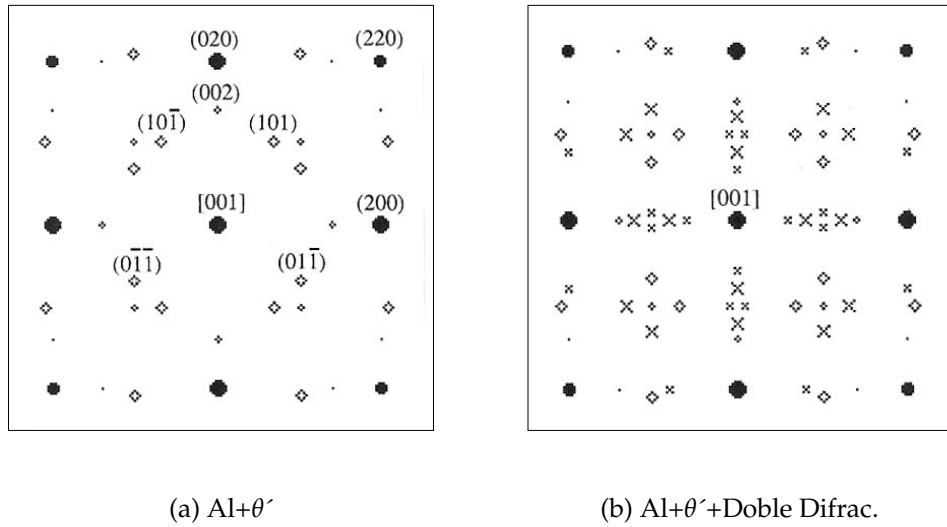


Figura 2.25: Simulaciones del PD de una aleación de Al (●) que posee precipitados de fase θ' (◇), en eje de zona [001]. a) Sin Doble Difracción. b) Con Doble Difracción (×) [67].

Si bien el software de Morniroli es robusto y no requiere de gran capacidad física de procesamiento, es un programa sencillo y menos versátil que el utilizado en el NCEM de Berkeley ya que no arroja simultáneamente los patrones de difracción de las distintas fases, es decir, no permite representar las relaciones de orientación entre las fases y la matriz. Por este motivo, fue de gran utilidad poder recurrir al “Desktop Microscopist” que es más sofisticado.

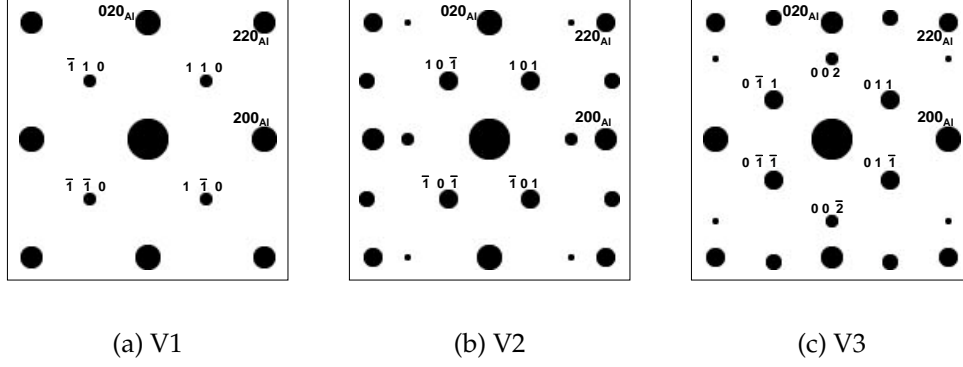


Figura 2.26: Simulaciones del PD de cada una de las variantes de la fase θ' en la matriz de Al en eje de zona[001].

Otra ventaja del software de Berkeley es que permite graficar las variantes por separado. Por ejemplo, como se observa en la figura 2.26 en cada una de las tres imágenes se puede ver el PD de la matriz de aluminio y las reflexiones correspondientes a la difracción de una sola de las variantes de la fase θ' . Estas posibles orientaciones (o variantes) entre los planos cristalinos de la estructura tetragonal de la fase θ' y la estructura cúbica de la matriz de aluminio, (α), son las siguientes:

- **V1:** $[001]_{\theta'} // [001]_{\alpha}$;
- **V2:** $[001]_{\theta'} // [100]_{\alpha}$;
- **V3:** $[001]_{\theta'} // [010]_{\alpha}$.

2.6.6. Técnica de Campo Oscuro aplicada a la identificación de los precipitados θ' y Si-Ge en aleaciones de base Al-Cu.

Antes de mostrar las imágenes obtenidas durante el estudio de la microestructura, es importante comprender cómo se forman las distintas fases que pueden aparecer, su morfología y estructura y cómo se observarían tanto en la imagen directa como en la difracción.

En particular, la fase θ' que suele estar presente en las aleaciones de base Al-Cu, presenta morfología de placa que, como ya se ha mencionado, aparece con tres orientaciones respecto de la matriz de aluminio.

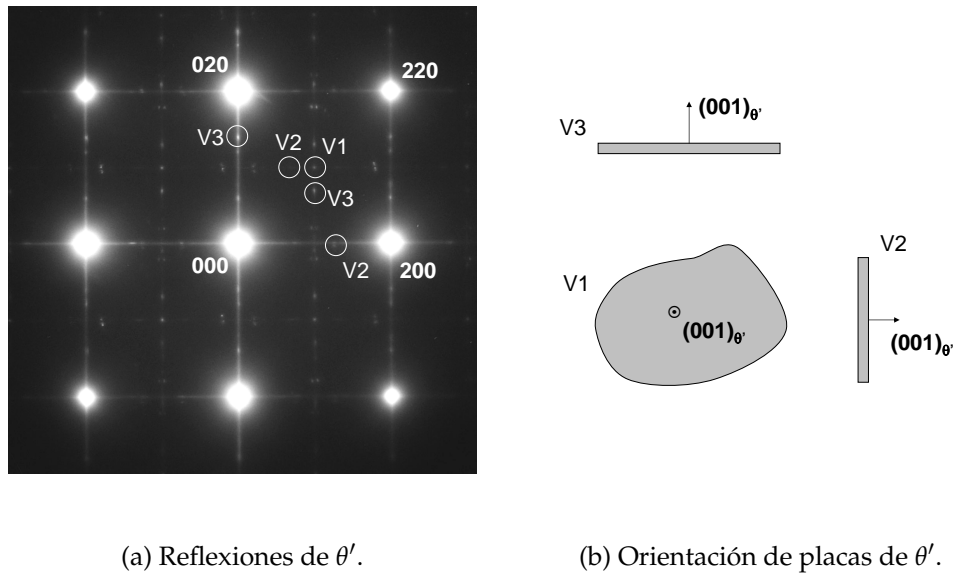


Figura 2.27: Patrón de difracción en eje de zona $[001]$. Se observan las reflexiones correspondientes a las distintas variantes de la fase θ' .

Cuando la muestra es observada desde las direcciones de tipo $\langle 001 \rangle$, dos de las variantes quedan de canto (V2 y V3) y la restante (V1) que-

da apoyada sobre un plano perpendicular a la dirección de observación. Esta última variante no se observa en campo claro porque las placas son muy delgadas y prácticamente no generan contraste, en tanto que en la difracción en eje de zona [001] cada variante genera las reflexiones que se señalan en el patrón de la figura 2.27a. En la figura 2.27b puede verse un esquema de cómo están orientadas las placas de la fase θ' en el Campo Claro, de acuerdo a la variante a la que pertenecen.

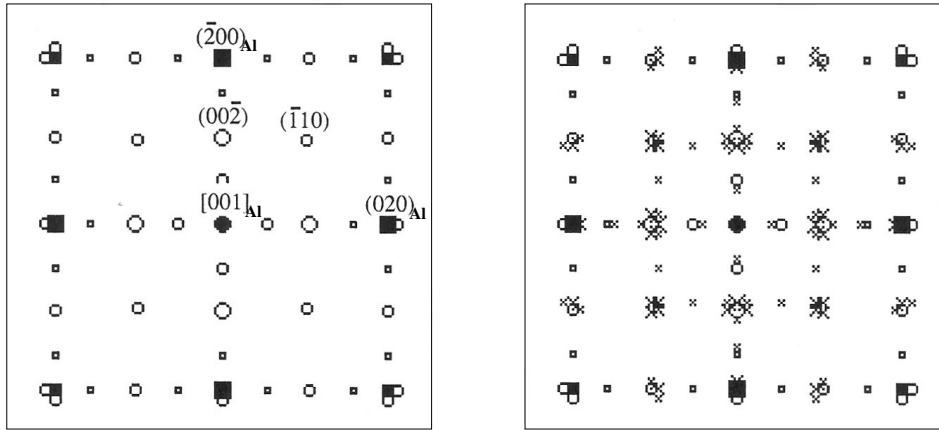
(a) Al + θ'' .(b) Al + θ'' + Doble Difracción.

Figura 2.28: Simulaciones del PD de la matriz de Al(■) con precipitados de fase θ'' (○) en eje de zona [001]. En la figura b) se aprecian además las reflexiones provenientes de la doble difracción (×)[67].

Cuando se desea destacar la fase θ' estando cerca del eje de zona [001], una opción es llevar a la condición de 2 haces con $\bar{g} = 200$ (ó $\bar{g} = 020$) y utilizar la reflexión correspondiente a la variante V2 (V3), que se halla a una distancia de $\frac{2}{3}|\bar{g}|$ entre el haz transmitido y el difractado. Otra opción también sería llevar a la condición de 2 haces con el haz difractado

$\bar{g} = 220$ de la matriz de Al y formar la imagen de Campo Oscuro con la intensidad proveniente de la reflexión perteneciente a la variante V1, donde, dependiendo del tamaño de la apertura de objetivo, también podría llegar a verse los precipitados de las variantes V2 y V3. Cualquiera de estas dos opciones conlleva el inconveniente de que la orientación de las placas no es adecuada para la observación. Además, existen reflexiones pertenecientes a la fase θ'' , que como se puede ver en la figura 2.28 se generan en los mismos lugares del PD que las de las variantes de la fase θ' .

Una de las técnicas que se utilizó en reiteradas ocasiones a lo largo de este trabajo, consiste en llevar a la muestra a la condición de dos haces con la reflexión $\bar{g} = 200$ de la matriz de Al, rotando aproximadamente 10° respecto del eje de zona [011] alrededor de la dirección [200] de la matriz, para obtener el eje de zona $[02\bar{1}]_{\theta'}$.

Yendo a esta condición, se logra una mejor orientación para observar la fase θ' ya que dos variantes (V1 y V3) quedan inclinadas y proporcionan reflexiones adecuadas para la observación. Estas reflexiones son las correspondientes a los planos $(112)_{\theta'}$ de la estructura de la fase θ' .

Cabe destacar que, en esta orientación, también se podría llegar a destacar la fase θ'' que presenta reflexiones similares. Sin embargo, debido a la diferencia de tamaño del parámetro de red c entre la fase θ' y la θ'' , puede distinguirse cuál de las dos está presente, o si están presentes ambas.

Debido a que los precipitados θ' tienen forma de placa y en esta orientación se encuentran inclinados respecto al haz de electrones, la superficie que ocupan en las imágenes es mayor que si estuvieran paralelos o “de canto”, caso en el que se observan como líneas.

Un ejemplo de esto se muestra en la figura 2.29 donde se presenta una imagen de Campo Oscuro correspondiente a los precipitados de la fase θ'

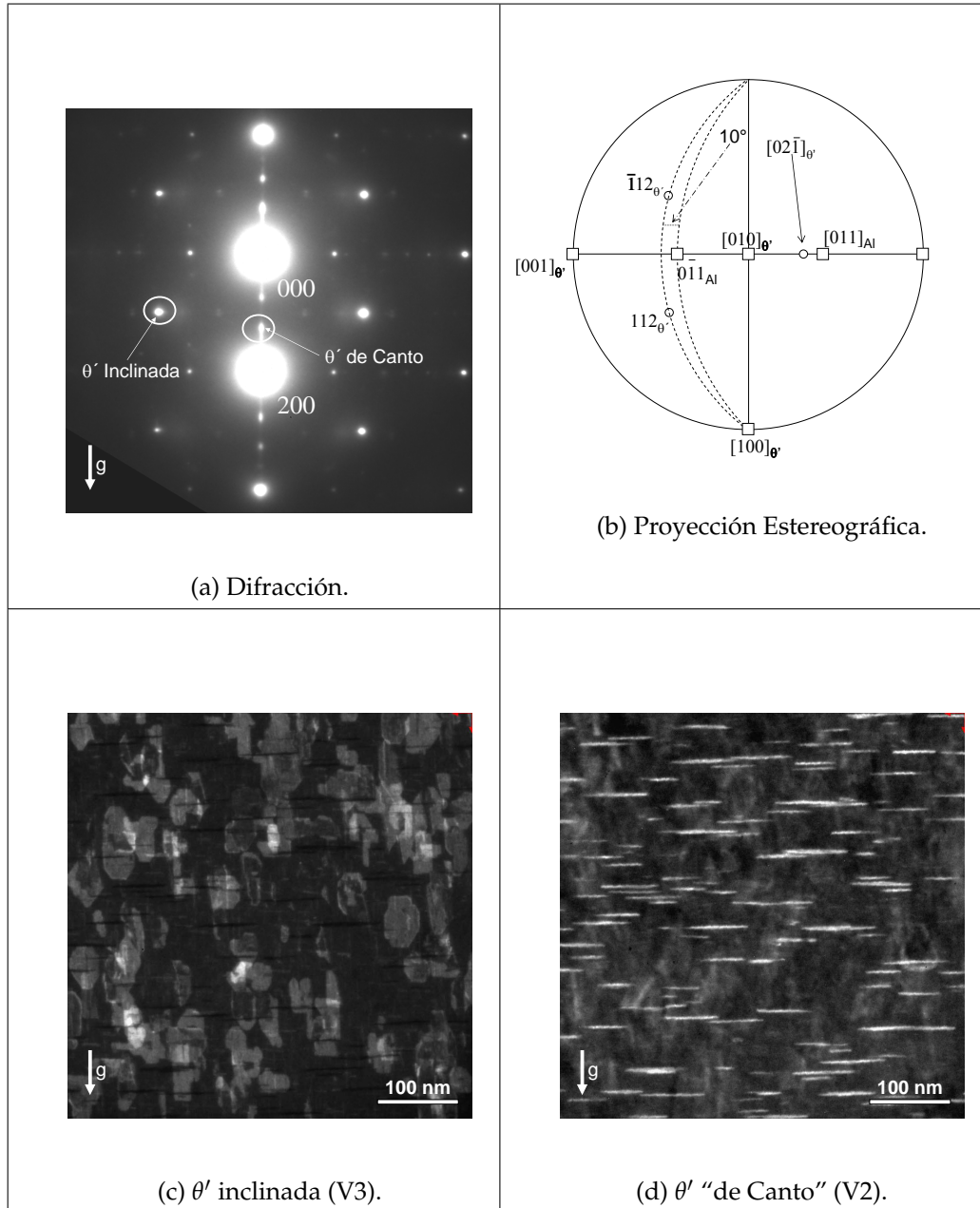


Figura 2.29: Técnica para resaltar la fase θ' : en condición de dos haces con $\bar{g} = 200$ de la matriz, cerca del eje de zona $[011]$. Utilizando en DF el haz $(112)_{\theta'}$ se puede resaltar las placas de θ' inclinadas de V3.

inclinada (reflexión $(112)_{\theta'}$) y una imagen de Campo Oscuro utilizando la reflexión que está a $\frac{2}{3}|\bar{g}|$ entre el haz transmitido y el difractado (reflexión $(002)_{\theta'}$) y que corresponde a los precipitados de la variante que se conservó “de canto” (V2). En la difracción se señalan cada una de las condiciones utilizadas. En la figura 2.29b se observa la proyección estereográfica donde se muestran las orientaciones de los ejes de zona y las reflexiones mencionadas.

En cuanto a la identificación de los precipitados de Si-Ge, obtener una condición de dos haces con la reflexión $(200)_{Al}$ (independientemente de cuál sea el eje de zona más próximo) es suficiente para reconocer dichos precipitados en imágenes de Campo Claro. Como se puede ver en la simulación de la figura 2.30a, los planos $(2\bar{2}0)_{Si-Ge}$ de los precipitados de Si-Ge en forma de barra poseen distancias interplanares casi coincidentes con los relativos a la reflexión $(200)_{Al}$ de la matriz. Debido a esto, en las imágenes de BF, los precipitados de Si-Ge presentan franjas de Moiré, como se indica en la figura 2.30b.

Por otra parte, los precipitados de Si-Ge también pueden ser identificados en imágenes de Campo Oscuro llevando la muestra a la misma orientación en la que se destacan los precipitados de la fase θ' inclinados, ya que existe una reflexión asociada a los Si-Ge, que aparece allí. Cabe aclarar que esta condición de 2 haces, rotada 10° respecto del eje de zona $[011]$, corresponde al eje de zona $[001]_{Si-Ge}$ de la estructura de los precipitados de Si-Ge, como se aprecia en la proyección estereográfica de la figura 2.31b. En la figura 2.31a se observa un patrón de difracción con la misma orientación que el de la figura 2.29a pero donde se señala la reflexión de Si-Ge mencionada, que está asociada a los planos $(220)_{Si-Ge}$ de la estructura de Si-Ge. También se muestran en las figuras 2.31c y 2.31d las

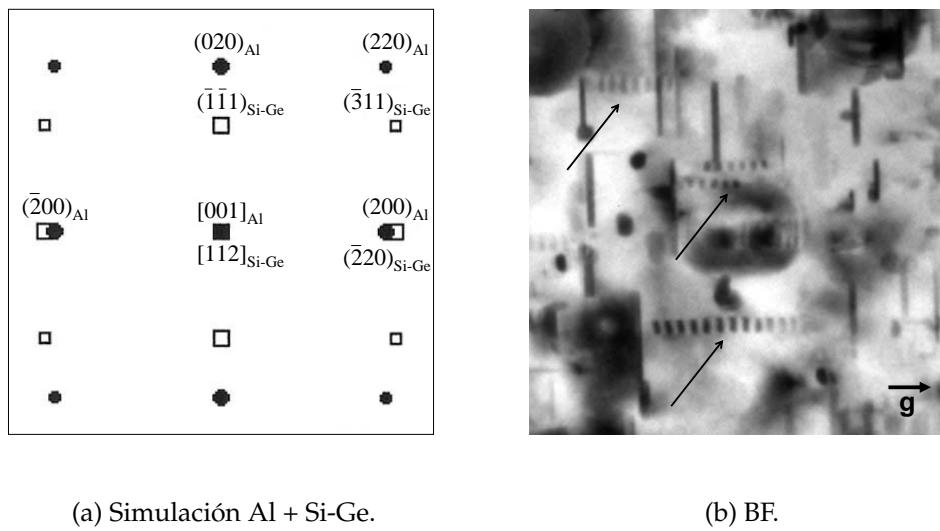


Figura 2.30: a) Simulación de las reflexiones de una de las variantes de precipitados de Si-Ge en forma de barra (□) en la matriz de Al (●) en ZA [001] [67]. b) En la imagen de BF se señalan los Si-Ge en dirección $[100]_{Al}$ que presentan franjas de Moirée al estar en condición de dos haces con $(200)_{Al}$.

imágenes de Campo Oscuro correspondientes a generar la imagen con el haz $(220)_{Si-Ge}$ o con el haz $(112)_{\theta'}$ (θ' inclinada), respectivamente.

Para entender más claramente la técnica, se muestra la proyección estereográfica de la figura 2.31b donde se indican algunos ejes de zona de la matriz de aluminio y las relaciones entre estos y ciertas familias de planos tanto del Al como de los precipitados θ' y los Si-Ge.

A partir de las figuras 2.30a y 2.31b se pueden entender las siguientes relaciones de orientación entre la matriz y los precipitados:

- $[001]_{Al} // [112]_{SiGe}$;
- $[100]_{Al} // [\bar{1}10]_{SiGe}$;

y también:

- $[010]_{Al} // [00\bar{1}]_{\theta'}$;
- $[100]_{Al} // [100]_{\theta'}$.

En la figura 2.31b se puede observar también que el ángulo de rotación que hay entre el eje de zona $[\bar{1}10]_{Si-Ge}$ (que es paralelo al $[02\bar{1}]_{\theta'}$) y el eje de zona $[011]_{Al}$ es de 10° .

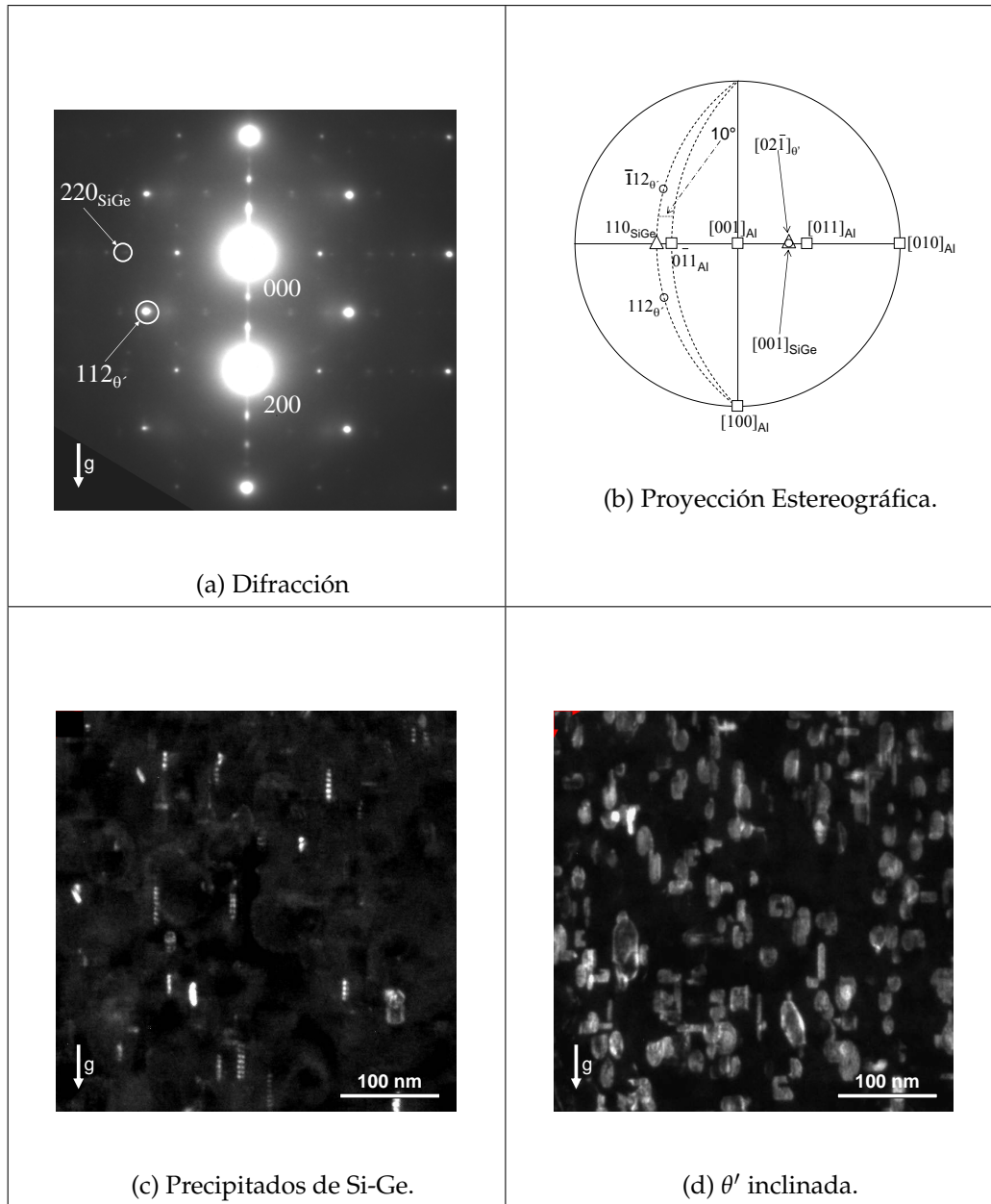


Figura 2.31: a, b, d) Técnica para determinar la presencia de θ' . Se busca el eje de zona $[011]_{Al}$ y se rota 10° para hallar la reflexión $(112)_{\theta'}$, haz con el que se obtiene DF. c) También se puede utilizar la reflexión $(220)_{Si-Ge}$ para destacar precipitados de Si-Ge en forma de barra, paralelos a la dirección $[100]_{Al}$. [80].

2.6.7. Haz Paralelo y Haz Convergente

Los patrones de difracción tradicionalmente observados son los patrones de haz paralelo, donde los haces de electrones inciden paralelos sobre la muestra y se difractan formando un patrón como el de la figura 2.32. De este modo, los haces que forman el patrón fueron difractados en una región de la muestra cuyo ancho está aproximadamente entre 200 nm y 10 μm .

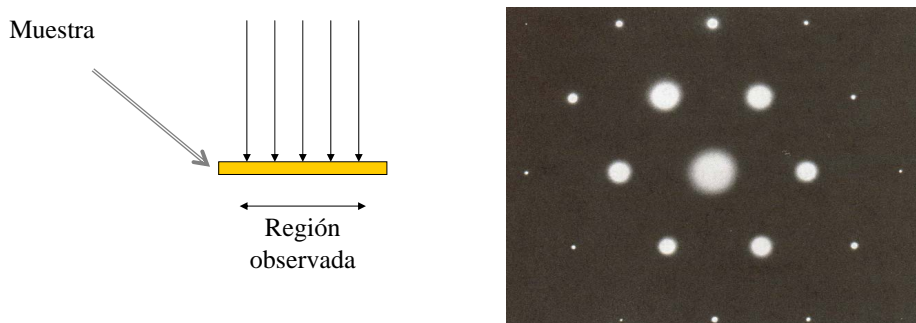


Figura 2.32: Patrón de difracción de haz paralelo.

Por otra parte, los patrones de difracción de haz convergente son el resultado de producir la difracción con haces que llegan a la muestra en distintos ángulos, es decir, con una mayor convergencia. Es por esto que los patrones de CBED presentan discos en lugar de puntos, como se observa en la figura 2.33.

La ventaja de obtener este tipo de patrones es que se puede observar una región muy pequeña de la muestra (de entre 10 y 100 nm) lo que permite, por ejemplo, hacer microdifracción sobre algún defecto o determinar los parámetros de red de la celda unidad con precisión. Además el

contraste de franjas que aparece dentro de los discos otorgan información adicional sobre la estructura y el espesor local de la muestra.

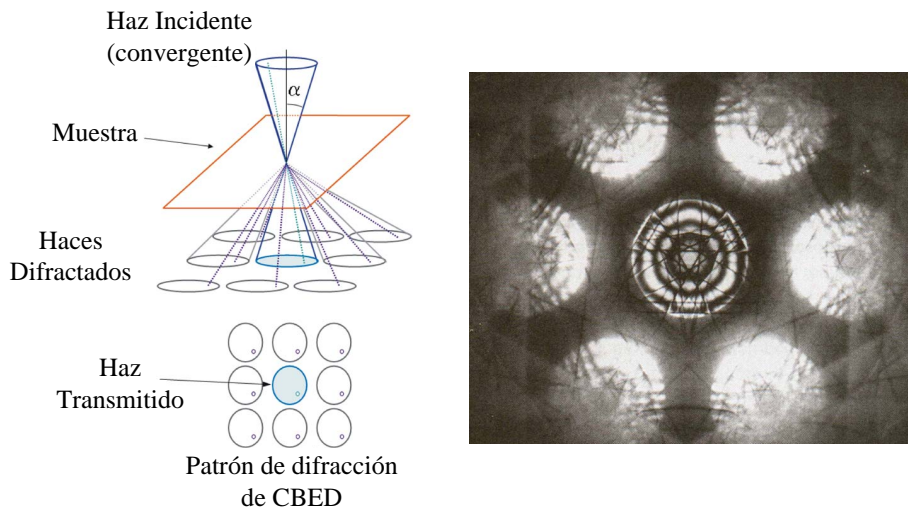


Figura 2.33: Formación de los patrones de difracción de haz convergente.

Tanto el patrón de difracción de la figura 2.32 como el de la figura 2.33 están tomados en “eje de zona”, o sea, con el haz central incidiendo paralelo a un eje cristalográfico de la muestra. Estos patrones solamente se observan en muestras cristalinas ya que para muestras amorfas no se puede determinar ninguna dirección cristalográfica.

Como ya se ha mencionado, una condición de mucho interés para diversas técnicas utilizadas en microscopía de transmisión es la “condición de dos haces”, en la que la muestra es rotada (respecto del eje de zona) en alguna dirección de modo tal que la intensidad de todos los puntos del patrón se anulen excepto para dos de los haces: el haz transmitido (que es el que no sufre difracción) y el haz difractado.

La diferencia entre la condición de eje de zona y la condición de dos haces para patrones CBED se muestra gráficamente en la figura 2.34.

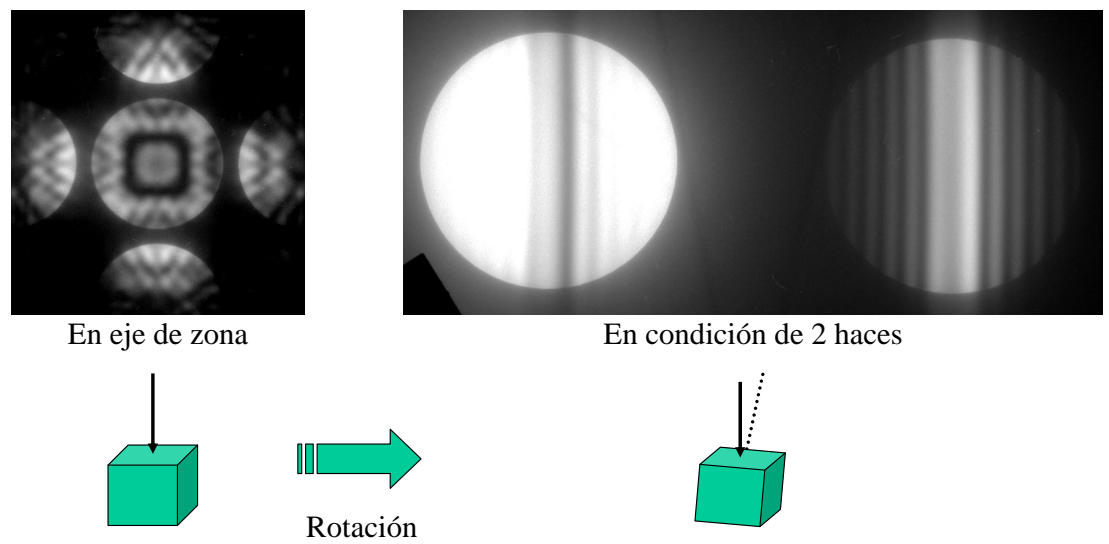


Figura 2.34: Patrones de CBED en condición de eje de zona (izq.) y de 2 haces (der.)[63].

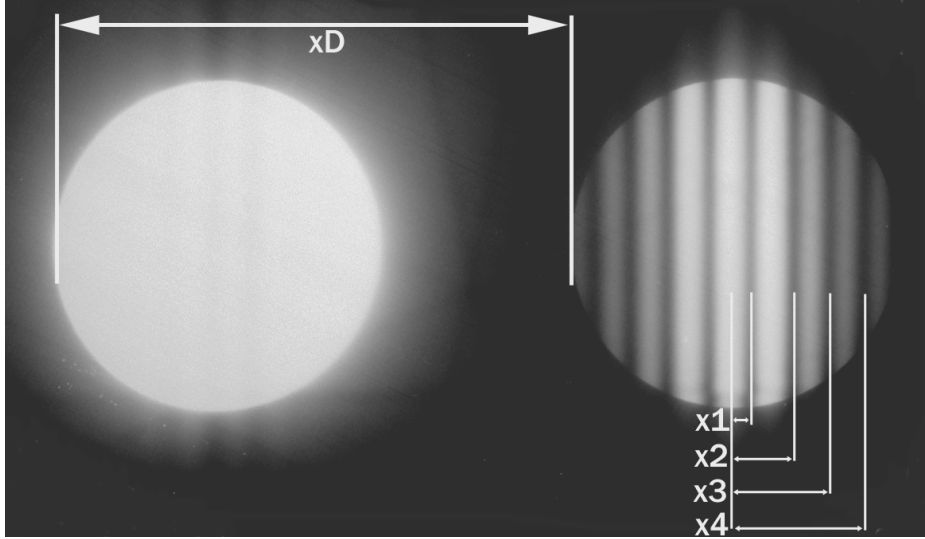


Figura 2.35: Patrón CBED en condición de 2 haces con $g = 220$ en aluminio (fcc). Las distancias x_i se miden para poder determinar el espesor local de la muestra.

2.6.8. Métodos de Determinación del Espesor

Método de Kelly: Es un método que determina el espesor haciendo uso de los conocimientos arrojados por la teoría dinámica de difracción en condición de dos haces.

El método consiste básicamente en medir las distancias x_i que están resaltadas en la foto de la figura 2.35 para obtener los valores de s_i (módulo del vector de desviación) correspondientes a cada franja, de acuerdo a la expresión:

$$s_i = \left(\frac{x_i}{x_D}\right)\left(\frac{\lambda}{d^2}\right), \quad (2.22)$$

donde λ es la longitud de onda de los electrones incidentes y d es la

distancia interplanar en la dirección cristalográfica ($g = 220$, para la foto de la figura 2.35) con la que se obtuvo el patrón CBED en dos haces. Luego, los s_i obtenidos se pueden relacionar con el espesor (t) mediante la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{s_i}{n_i}\right)^2 = -\frac{1}{\xi_g^2}\left(\frac{1}{n_i}\right)^2 + \frac{1}{t^2}, \quad (2.23)$$

donde ξ_g es la longitud de extinción (que depende del material y del vector \bar{g}) y n_i es un número natural. Los n_i conforman una serie de números naturales consecutivos, es decir, n_1 es el n correspondiente a s_1 , n_2 es el n correspondiente a s_2 y su valor es (n_1+1) , y así sucesivamente, pero esto no implica que n_1 deba ser igual a 1. De hecho la determinación de n_1 es una de las mayores fuentes de error en este método. Además, se debe ser cuidadoso al aplicar este método cuando se rota la muestra para pasar de la condición de eje de zona a la condición de 2 haces ya que esta es una considerable fuente de error. Al rotar puede haber un ligero desplazamiento de la muestra que provoque que la medición del espesor se realice sobre una zona de la muestra que no era la que realmente se deseaba observar [68].

El método es confiable y altamente aceptado y utilizado aunque es un método que conlleva mucho tiempo dedicado al análisis. Una limitación adicional de este método es que para espesores muy delgados (menores a 100 nm en Al) ya no es aplicable.

Método EELS: Algunos microscopios de transmisión poseen un espectrómetro para analizar la pérdida de energía EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) como se mencionó respecto a la figura 2.11. Una imagen detallada de la constitución del espectrómetro de EELS puede apreciarse en

la figura 2.36. El dispositivo consiste básicamente en un prisma magnético que defleca la trayectoria de los electrones salientes de acuerdo a la velocidad con la que estos llegan al espectrómetro (figura 2.36a). Cuenta con una apertura de entrada y varias lentes que forman la imagen en el plano donde se ubica la cámara digital de adquisición. En la figura 2.36b se puede ver cómo se modifica la trayectoria de un electrón que perdió energía al atravesar la muestra (línea punteada) respecto de la trayectoria de un electrón que no perdió energía (línea llena). Por otra parte, el EELS también posee un sistema que permite seleccionar algún sector del espectro obtenido, reconstruir la imagen y adquirirla. Al realizar un filtrado en un cierto rango del espectro, la nueva imagen formada por los electrones que están dentro de ese intervalo de energías destacará los sectores de la muestra por los que pasaron dichos electrones. Este es el denominado modo EFTEM (Energy Filtered TEM).

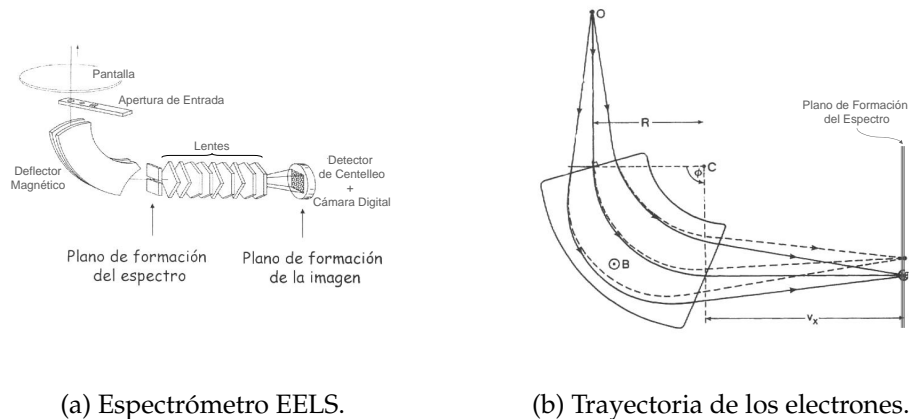


Figura 2.36: a) Esquema interno del espectrómetro, b) Prisma magnético que desvía la trayectoria de los electrones.

El parámetro más importante a tener en cuenta al realizar mediciones

de EELS es el semi-ángulo de colección, β . El ángulo de colección está dado por el ángulo con el que llegan los electrones al espectrómetro y se puede regular experimentalmente mediante la apertura de entrada. Los espectros que se adquieren mediante la técnica de EELS son como los que se muestran en la figura 2.37. Por un lado aparece un pico de pérdida cero, es decir, el pico generado por los electrones que no han perdido energía al atravesar la muestra. Este pico es de gran intensidad y está acompañado por un pico más pequeño (pico de plasmones) que aparece en la zona de baja pérdida de energía (figura 2.37a). Este es el sector del espectro que se utiliza para determinar el espesor de la muestra.

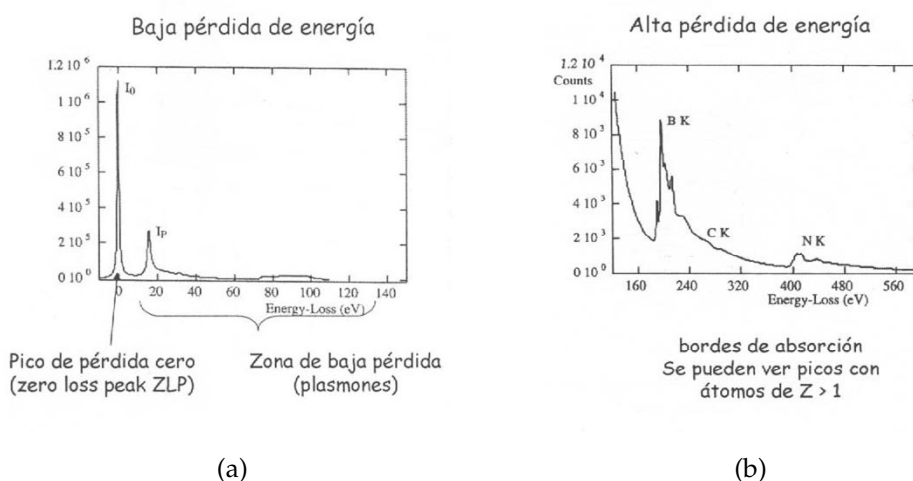


Figura 2.37: Espectros típicos de EELS. a) Zona de baja pérdida de energía, b) Bordes de absorción.

Por otro lado, en regiones de mayor pérdida de energía (2.37b) aparecen picos de baja intensidad (aproximadamente 2 órdenes de magnitud menor a la intensidad del pico de pérdida cero). Dichos picos están relacionados a las transiciones electrónicas que generan los electrones incidentes

al penetrar e interactuar con la muestra. Estos picos se denominan “bordes de absorción” y son distintos para cada elemento. Por lo tanto se los puede analizar para determinar la composición de la muestra.

Usar la espectroscopía de pérdida de energía (EELS) para determinar el espesor local de una muestra es un método muy práctico en especial porque permite medir el espesor en zonas muy delgadas y aún en muestras que no son cristalinas. Sin embargo, el espectrómetro EELS es un equipo muy costoso y que, por lo tanto no se encuentra a disposición en muchos de los microscopios de transmisión existentes.

Método Nuevo ó Método de las Simulaciones: En base a los trabajos de J.M Zuo and Y. F. Shi [70] se verificó e implementó un nuevo método. Éste consiste en determinar el espesor estudiando la coincidencia entre el patrón de difracción de haz convergente en eje de zona (CBED en eje de zona), obtenido experimentalmente (figura 2.38a), con aquellos obtenidos mediante simulaciones, como los que se muestran en la figura ???. El espesor correspondiente a la simulación más similar al patrón obtenido experimentalmente, es el espesor local de la muestra.

Al comparar, por ejemplo, la figura 2.38a con el juego de patrones de CBED obtenidos mediante simulaciones (figuras 2.38b, 2.38c, 2.38d, 2.38e) el espesor determinado fue de 165 nm ya que la simulación correspondiente a dicho espesor es la que mejor coincidencia muestra con el patrón de la figura 2.38a. En particular, las variaciones en el patrón al aumentar el espesor son más notables en la zona central de la imagen. Este método puede ser implementado en la mayor parte de los microscopios de transmisión y es aplicable dentro de un amplio rango de espesores de la muestra. Las simulaciones de los patrones de CBED en eje de zona se llevaron a cabo

utilizando el programa cb3 del paquete de software EMS [71] en una unidad de trabajo Silicon Graphics. El programa está basado en el formalismo de ondas de Bloch que utiliza los factores de scattering de electrones obtenidos por Doyle y Turner [72].

Las simulaciones pueden realizarse teniendo en cuenta distinta cantidad de reflexiones en la zona de Laue de orden cero, pero es recomendable que se tomen por lo menos 20 reflexiones. Esto se modifica ajustando un parámetro denominado "vector de desviación máxima". También se pueden incluir reflexiones en zonas de LAUE de orden superior, pero hacer esto no presenta modificaciones significativas. A efectos de lograr amplificar la imagen del patrón de difracción simulado, se puede variar la longitud de cámara, L . Un valor recomendado es 0,5 m. El diámetro de los discos del patrón de difracción se puede modificar mediante el semi-ángulo (α) de convergencia del haz, que tiene que ser de aproximadamente 2,2 mrad para que los discos no se solapen. Antes de realizar la simulación se requiere, además, configurar otros parámetros como la tensión de aceleración del microscopio (generalmente 200 KV) y los índices de la orientación cristalográfica en la que se desea obtener el patrón de difracción. También hay que contar con una base de datos con la información cristalográfica del material que está siendo estudiado. Para cada simulación se le informa al programa cuál es el espesor del cual se quiere conocer el patrón de CBED. Por lo tanto se pueden realizar simulaciones eligiendo diversos espesores y conformar así una galería de imágenes disponibles para comparar con un patrón CBED obtenido en el microscopio, en una zona de la muestra cuyo espesor se desconoce. Se ha corroborado que este método es lo suficientemente preciso y confiable. Adicionalmente, la gran ventaja de este método es que, una vez realizada una serie de simulaciones, la

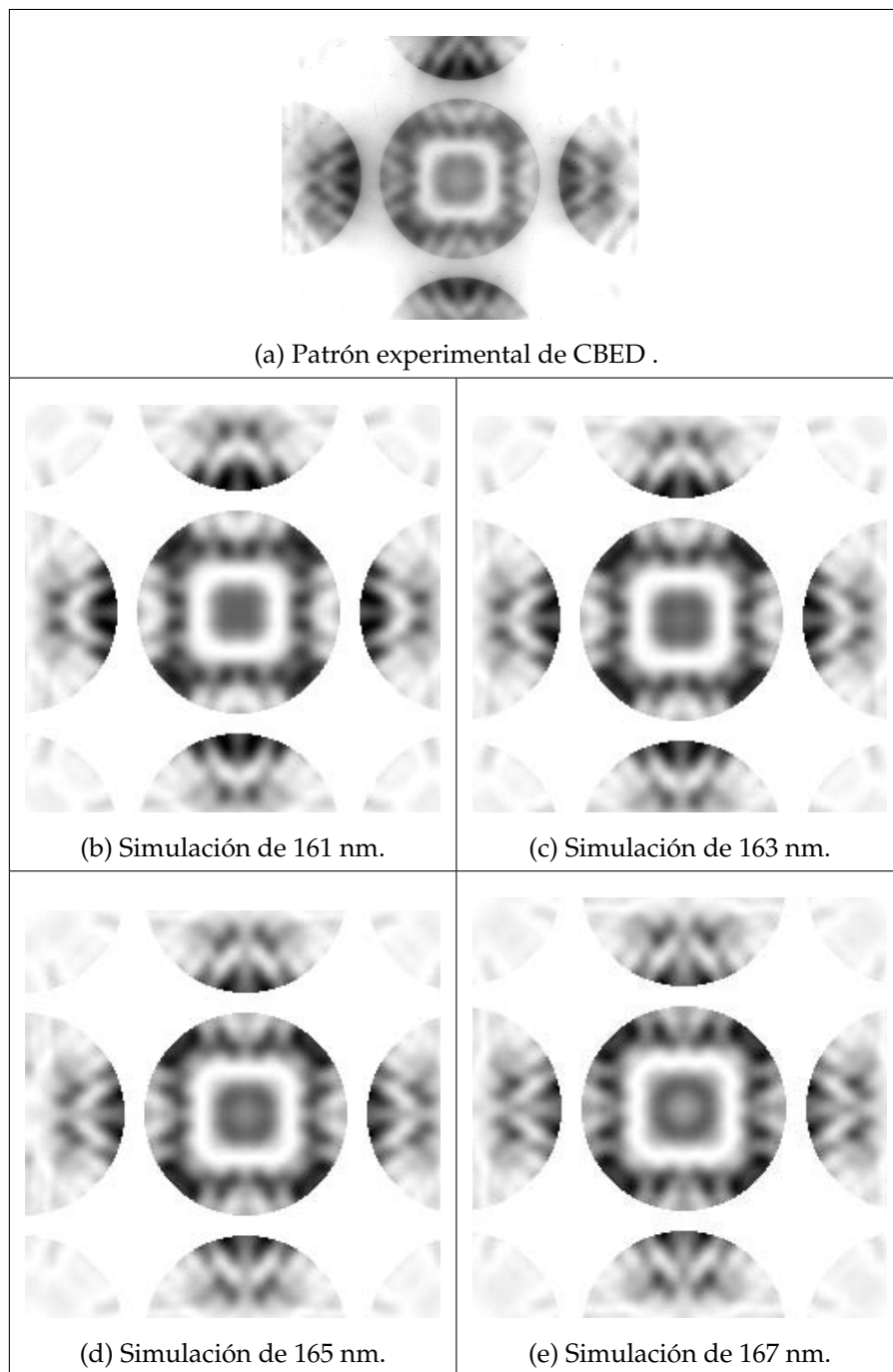


Figura 2.38: Método de las Simulaciones: a) Patrón de CBED en eje de zona [001], correspondiente a un espesor de 165 nm aproximadamente. b), c), d) y e) Patrones simulados de CBED en eje de zona para espesores próximos a 165 nm.

determinación del espesor es extremadamente sencilla ya que no requiere de complicados cálculos. Además, a diferencia del método de Kelly, permite conocer el espesor en regiones muy delgadas del material. La única desventaja es que no permite medir el espesor en muestras no cristalinas [73][74]. En este trabajo se ha implementado el método y se ha confeccionado un atlas de patrones CBED en eje de zona [001] y [011] para Al en el rango de espesores de 0 a 400 nm.

Comparación de Métodos:

Para ver la validez y aplicabilidad del método de las simulaciones, se realizaron varias mediciones del espesor local con este método y con alguno de los otros dos métodos (EELS o Kelly) para comparar. Los resultados se muestran en la figura 2.39, donde en el eje de abscisas se ubicaron los valores de espesor medidos con el nuevo método y en el de las ordenadas se observan los valores de espesor medidos con alguno de los métodos tradicionales.

Se puede ver que para cada zona en la que se midió el espesor con el método de las simulaciones, la correspondiente medición realizada con alguno de los otros métodos, mostró un valor acorde, ya que en ambos tipos de medición el espesor fue muy similar y eso implica que al graficar los valores de un método en función de los valores del otro, la pendiente es la de la recta “identidad”, es decir 1. Se observa que todos los valores caen sobre esta recta o muy próximos, indicando que las mediciones de espesor realizadas con el nuevo método son confiables [73].

Además se puede apreciar que la utilidad del mismo no se restringe solo un tipo de aleación en particular, ya que se realizaron mediciones en distintas aleaciones de Al así como también sobre una aleación ternaria de

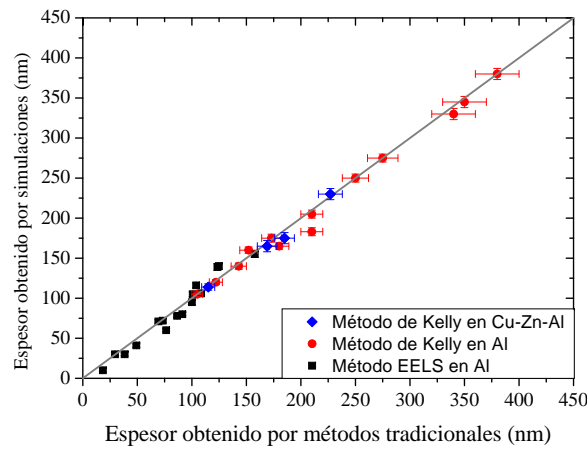


Figura 2.39: Comparación del espesor local determinado mediante simulaciones y usando alguno de los métodos tradicionales (Kelly o EELS). También se muestra la recta “identidad”. Los resultados entre ambos métodos presentan un gran acuerdo [74].

Cu-Zn-Al, en donde el método también demostró ser confiable [74].

2.6.9. Microanálisis

Otra técnica que puede ser utilizada para ver la composición de un material es la técnica de EDS o EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). Esta técnica, a diferencia del AAN, sirve para determinar composiciones locales, es decir, en regiones muy pequeñas de la muestra como por ejemplo en un precipitado o en un grano. La técnica de EDS es similar a la de EELS (que, como ya se mencionó, se puede utilizar para ver la composición de una región de la muestra e inclusive EELS permite hacer mapeos de composición en una imagen), en el sentido en el que aprovecha las interacciones inelásticas del haz de electrones con el material para entregar información adicional sobre éste. En el caso del EELS, se utiliza la pérdida de energía de los electrones luego de atravesar la muestra, en tanto que

en EDS se utilizan los rayos-X que son emitidos a causa de la ionización de capas internas de los átomos provocada por los electrones incidentes. Estos rayos-X tienen energías características distintas según el elemento al que pertenezca el átomo del blanco.

El detector es un detector de estado sólido. Generalmente se utilizan detectores semiconductores de Si dopado con Li que reciben los rayos X incidentes y utilizan su energía para promover electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción creando pares electrón-hueco. El número de pares creados es directamente proporcional a la energía del rayo X incidente. El detector separa los electrones y los huecos generando un pulso de carga eléctrica. A través de un analizador multicanal se obtienen espectros de N° de pulsos en función de Energía de los rayos X. El equipo utilizado en este trabajo cuenta con una resolución espacial máxima de aproximadamente 10 nm, dada por el tamaño del haz.

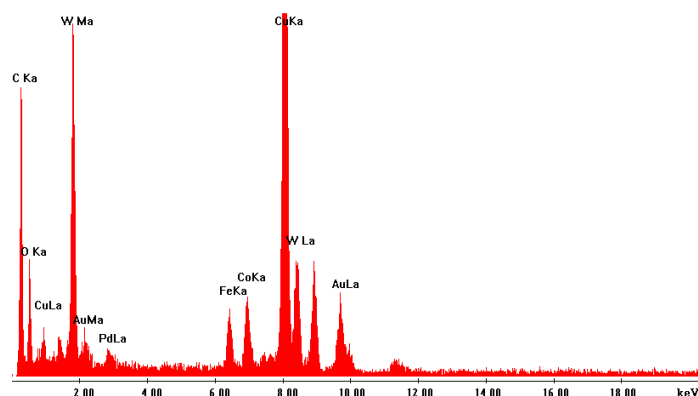


Figura 2.40: Espectro de EDS en nanopartículas en una grilla de Cu. Cada elemento fue identificado por sus picos característicos.

Como ejemplo, en la figura 2.40 se observa el espectro obtenido en una grilla de cobre (Cu) con nanopartículas de tungsteno (W) y oro-paladio

(Au-Pd) suspendidas sobre una película de carbono (C). La identificación de los picos se realizó con el software del equipo. En el espectro se muestran los picos con las correspondientes etiquetas. La identificación consistente requiere que, en el caso de asociar un pico a las líneas características de un elemento, deben aparecer también picos correspondientes a las otras líneas. Por ejemplo, se observan picos sobre la energía correspondiente a las líneas M y L del oro y del tungsteno. El paladio también está presente con la línea L. El cobre y el carbono pertenecen a la grilla, mientras que las líneas del hierro (Fe) y el cobalto (Co) tienen su origen en las piezas del microscopio y constituyen los llamados picos “espurios”.

2.6.10. Alta resolución (HRTEM).

El objetivo de utilizar un microscopio de transmisión, muchas veces está asociado a maximizar el detalle que se puede alcanzar en la imagen. Esto, sin embargo, no es algo trivial ya que existen ciertas limitaciones. Por un lado el sistema de lentes no es “perfecto” ya que las lentes sufren de aberraciones. Otra dificultad es interpretar la imagen usando modelos atomísticos del material. En una situación ideal, un modelo atomístico contaría con información sobre el potencial atómico y los enlaces. También sería conveniente saber cuántos átomos de la muestra atraviesa cada electrón en su trayectoria y en qué parte del átomo incide (sobre el núcleo o sobre las capas electrónicas). Pero obviamente, no hay forma de tener toda esta información, por lo cuál se han desarrollado modelos aproximados para describir lo que los electrones “ven”.

El modelo más general considera la función de onda a la salida de la muestra como una función $f(x,y)$ y cada punto de la imagen como una función $g(x,y)$.

La función $f(x,y)$ posee una amplitud ($A(x,y)$) y una fase ($\phi(x,y)$), la cual depende del espesor de la muestra. En muestras muy delgadas la amplitud no varía, $A(x,y)=1$, y la fase se puede aproximar por la proyección del potencial cristalino. Con el cristal orientado en eje de zona, la proyección del potencial brinda información estructural del material.

Las funciones $f(x,y)=f(\bar{r})$ y $g(x,y)=g(\bar{r})$ se denominan “función de la muestra” y “función imagen” respectivamente y están vinculadas por una función $h(\bar{r})$ (llamada “función de dispersión del punto”) de la siguiente manera:

$$g(\bar{r}) = \int f(\bar{r}') \cdot h(\bar{r} - (\bar{r}')) d\bar{r}' = f(\bar{r}) \otimes h(\bar{r} - (\bar{r}')), \quad (2.24)$$

es decir, $h(\bar{r})$ y $f(\bar{r})$ están convolucionadas y $h(\bar{r})$ describe cómo un punto en el plano de la muestra se convierte en un disco (disco de Rayleigh) en el plano imagen.

Por otra parte, la función $g(\bar{r})$ puede descomponerse en series de Fourier de acuerdo a la siguiente expresión:

$$g(\bar{r}) = \sum_{\bar{u}} G(\bar{u}) \cdot \exp(2\pi i \bar{u} \cdot \bar{r}), \quad (2.25)$$

donde \bar{u} es un elemento perteneciente a la red recíproca y $G(\bar{u})$ es la transformada de Fourier de la función $g(\bar{r})$. Cabe destacar que así como los vectores \bar{r} del espacio real están asociados a una unidad de longitud (l), la unidad que caracteriza a los vectores recíprocos \bar{u} será una unidad “recíproca”, es decir, una unidad de inversa de la longitud ($1/l$) por lo que a los vectores \bar{u} se los puede denominar frecuencia espacial, haciendo una analogía con el par de unidades recíprocas tiempo (t) y frecuencia ($1/t$). Es importante comprender que ya que en alta resolución las regiones de la muestra que se desean observar son muy pequeñas (de unos pocos nanó-

metros) el módulo de los vectores \bar{r} será pequeño, en tanto que el módulo de los vectores \bar{u} será grande. Por lo tanto, la resolución que se tenga estará dada por el máximo módulo de \bar{u} observable.

Volviendo a la ecuación 2.25, de la misma forma que se puede encontrar $G(\bar{u})$, se pueden hallar las transformadas $F(\bar{u})$ y $H(\bar{u})$ correspondientes a las funciones $f(\bar{r})$ y $h(\bar{r})$ respectivamente. Teniendo en cuenta las relaciones 2.24 y 2.25, dichas transformadas deben estar vinculadas de acuerdo a:

$$G(\bar{u}) = H(\bar{u}) \cdot F(\bar{u}) \quad (2.26)$$

La función $H(\bar{u})$ se denomina “Función de Transferencia de Contraste” y es de especial interés porque es la que determina cómo la información (o contraste) se transfiere desde la muestra a la imagen en el espacio recíproco.

Esta función, a su vez se compone de tres funciones:

$$H(\bar{u}) = A(\bar{u}) \cdot E(\bar{u}) \cdot B(\bar{u}), \quad (2.27)$$

donde $A(\bar{u})$ es la “Función de Apertura”, $E(\bar{u})$ es la “Función Envolvente” y $B(\bar{u})$ es la “Función de Aberración”. Estas tres funciones regulan la máxima resolución que se puede alcanzar.

En primera instancia, $A(\bar{u})$ se controla con la apertura de objetivo y permite seleccionar qué frecuencias espaciales (valores de \bar{u}) van a formar la imagen y cuales no. Los \bar{u} cuyos módulos son mayores que el radio de la apertura no contribuyen a la imagen.

Por otra parte, la función $E(\bar{u})$ tiene un efecto similar a $A(\bar{u})$, es decir, también limita los valores de \bar{u} pero por propiedades intrínsecas de la lente y por las características del haz de electrones. En particular, una

mayor coherencia espacial del haz aumenta la resolución y se logra disminuyendo la convergencia del haz. Es decir, $E(\bar{u})$ se puede controlar sólo parcialmente.

Finalmente, la función $B(\bar{u})$ se suele expresar como:

$$B(\bar{u}) = \exp(i\chi(\bar{u})), \quad (2.28)$$

donde la función $\chi(\bar{u})$ está dada por:

$$\chi(\bar{u}) = \pi\Delta f\lambda |\bar{u}|^2 + \frac{1}{2}\pi C_s\lambda^3 |\bar{u}|^4, \quad (2.29)$$

Δf es el “defoco”, λ es la longitud de onda de los electrones (que depende de la tensión de aceleración) y C_s es el coeficiente de aberración esférica.

Si Δf es mayor que cero la lente está “sobreenfocada”, es decir, disminuye su distancia focal. En tanto que si Δf es menor que cero la lente está subenfocada.

La aberración esférica da cuenta de que los haces que ingresan a la lente objetivo paralelos al eje óptico pero alejados del mismo, se enfocan en planos progresivamente más cercanos a la lente y por lo tanto la imagen de un punto es un disco, lo cual limita la resolución. C_s es una característica del sistema óptico y solo se puede reducir en microscopios que poseen un corrector de aberraciones [63].

Los factores mencionados previamente son los que limitan la resolución. De ellos, el único que está dentro de nuestro control (en un microscopio sin corrector de C_s) es la apertura de objetivo, la convergencia del haz y el defoco.

Por lo pronto, en cuanto a la adquisición de imágenes en alta resolución, es importante realizar una alineación minuciosa y trabajar en eje de

zona de modo que las columnas de átomos estén paralelas al haz. Otro detalle relevante en este sentido, es el espesor de la muestra. La técnica de alta resolución es aplicable solamente a regiones muy delgadas de la muestra, cercanas al borde.

También es importante tener en cuenta las limitaciones del equipo para saber qué planos de átomos se podrán observar, es decir, qué planos tienen una distancia interplanar d tal que la frecuencia espacial correspondiente $1/d$ sea menor al máximo $|\bar{u}|$ admitido.

